Avril 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 4

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

7e réunion de la Société de Chimie Physique (3e partie et fin).

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'OR	MM. E. CALVET	MM. J. BÉNARD
M. LETORT	P. GRABAR	J. GUÉRON
M. MAGAT	B. IMELIK	P. PIGANIOL
R. PRUDHOMME	A. LANDUCCI	J. SALVINIEN
J. TONNELAT	J. J. TRILLAT	P. SOUCHAY

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, C. MAUGUIN, P. JOLIBOIS, P. JOB, R. AUDUBERT.

7e REUNION DE LA SOCIETE DE CHIMIE PHYSIQUE
du 18 au 24 juillet 1957

DIFFUSION DANS LES LIQUIDES ET DANS LES GELS

(3e et dernière partie)

RÔLE DE LA STRUCTURE DANS LA DIFFUSION DES PHÉNOLS ALCOYLÉS A TRAVERS LES MEMBRANES DE HAUTS POLYMÈRES

par L. von ERICHSEN et N. RUDOLPHI

[*Université de Bonn, Allemagne*]

SOMMAIRE

On décrit un dispositif dans lequel des phénols diffusent dans des membranes de hauts polymères. Ces feuilles sont perméables aux phénols; les constantes de perméabilité P présentent des valeurs numériques qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur en raison de la constitution des phénols et de la nature de la membrane. Les feuilles de hauts polymères non poreuses sont imperméables aux ions, colloïdes et composés hydrophiles.

Dans le cas des hauts polymères homogènes, la vitesse de passage suit une fonction simple de *e*. Pour Λ nommé, par BRINTZINGER et BEIER la constante de diasolyse, on obtient $\Lambda = \frac{Q.D.F}{\delta.V}$; (Q=coefficient de distribution; D=coefficient de diffusion; F = surface de la membrane; δ = épaisseur de la membrane; V = volume de la cellule). La variation des coefficients de passage avec la température correspond à une équation d'ARRHENIUS; les énergies d'activation sont de l'ordre de 12 — 20 kcal. Le passage simultané de deux phénols s'effectue sans influence mutuelle. Les chiffres montrent que l'on peut utiliser le procédé pour des séparations au degré technique.

Les recherches présentes ont pour objet de déterminer la vitesse de passage du phénol et de ses dérivés alcoylés à travers des membranes de hauts polymères, en fonction de la constitution moléculaire des phénols et de la structure des matériaux de la membrane. Si l'on observe de grandes vitesses de passage pour les phénols différents et si, de plus, les valeurs numériques dans la technique sont assez grandes, on pourrait suggérer l'emploi de la méthode pour séparer les phénols d'autres classes de composés organiques, ainsi que pour séparer des phénols isomères et homologues.

Les premières études sur ce sujet ont été exécutées par BRINTZINGER et BEIER [1] qui observaient que les hauts polymères amorphes sont perméables pour des molécules organiques d'un poids moléculaire relativement haut; de plus, ils déterminaient les vitesses de passage correspondantes. En outre, ils observaient que la perméabilité est limitée aux composés lipophiles typiques, tandis que les membranes sont imperméables aux composés possédant quelques groupes fonctionnels polaires tels que la glycérine, le sucre, ainsi qu'aux ions des substances organiques, par exemple aux phénates, sels des amines etc.

Le pouvoir solvant des membranes de hauts polymères est donc sélectif et distinct de la dialyse dans les membranes poreuses, en raison de l'absence d'une relation simple entre le poids moléculaire de la substance et la vitesse de passage. Par contre BRINTZINGER et BEIER [1] ont trouvé la même loi logarithmique d'amortissement que pour la dialyse et la même dépendance de la température. En conséquence de cette analogie les auteurs ont donné au procédé le nom de « diasolyse ».

Pour nos études, nous avons fait varier systématiquement la constitution des phénols et des hauts polymères plastiques. En même temps, le choix des phénols était déterminé par la nécessité de pouvoir les doser dans le milieu aqueux avec une exactitude aussi grande que possible, pour obtenir des valeurs exactes de la constante de perméabilité. Le procédé d'analyse le plus approprié est basé sur la méthode de KOPPESCHAR [2] et il permet, après une modification adéquate [3], de déterminer exactement les changements de concentration même les plus petits.

En outre, les phénols étudiés devaient posséder une solubilité minimum pour la préparation des solutions aqueuses. Pour satisfaire à ces conditions, nous avons choisi les représentants suivants de cette classe de substances :

I. Phénol; II. *m*-crésol; III. *o*-crésol; IV. diméthyl-3,5 phénol; V. diméthyl-2,5 phénol; VI. méthyl-3 éthyl-5 phénol.

La série s'étend du phénol assez hydrophile jusqu'au méthyl-3 éthyl-5 phénol extrêmement lipophile. Tous les produits utilisés ont été purifiés plusieurs fois avant emploi, par des méthodes variées, jusqu'à ce que le contrôle spectrophotométrique dans l'infrarouge ait montré que les substances étaient pures.

Le nombre de hauts polymères est assez grand et s'accroît de plus en plus; le choix est limité par la nécessité de pouvoir en faire des membranes aussi minces que possible, non poreuses et d'une épaisseur

uniforme. De plus, la matière ne doit pas être assez raide et fragile pour qu'il puisse se former des fautes invisibles pendant les manipulations. Ces conditions ont conduit au choix suivant de membranes de hauts polymères :

A. Caoutchouc; B. Polyéthylène; C. Polystyrène; D. Copolymères du styrène et du butadiène (BUNAS) E. Butylcaoutchouc; F. Chlorure de Polyvinyle (PVC); G. PVC + plastifiant (Dioctylphthalate).

Dispositif de mesure.

L'appareil utilisé était très simple et composé essentiellement de deux cellules de forme rectangulaire, séparées par la feuille plastique. La température des cellules est maintenue constante pendant la mesure au moyen de chemises reliées à un thermostat de précision. D'un côté de la membrane, est la solution aqueuse du phénol, de l'autre de la soude à 5 %. Il se produit ainsi, du côté phénol, un équilibre de distribution entre la phase aqueuse et la feuille, tandis qu'à l'autre surface, par la formation du phénate, la concentration du phénol reste toujours C = O. Supposant que le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration, après une courte période d'induction, nous trouvons un gradient de concentration dC/dx linéaire le long de la perpendiculaire à la membrane.

Résultats d'essai.

A) *Membranes de caoutchouc.* — Nous avons contrôlé la supposition faite ci-dessus en utilisant le phénol et une membrane de caoutchouc vulcanisé. On trouvera les chiffres sur la figure 1.

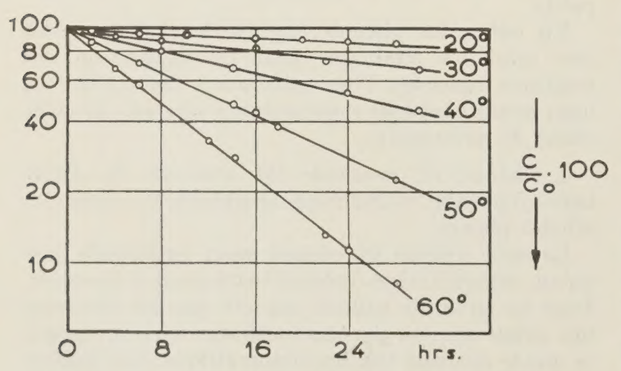


Fig. 1. — Transport du phénol dans une membrane de caoutchouc vulcanisé (épaisseur δ = 0.12 mm).

La représentation logarithmique de la diminution de concentration en fonction du temps donne en effet des droites, ce qui confirme la validité de l'équation de BRINTZINGER et BEIER (1)

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\Lambda t} \qquad (1)$$

pour le transport par diasolyse dans nos systèmes. Dans les conditions des essais, l'équation

$$\Lambda = \frac{\log C_0 - \log C_t}{t \log e} \qquad (2)$$

donne les valeurs de Λ, contenues dans le tableau I.

TABLEAU I

Relation entre la constante de diasolyse Λ *et la température.* (*Phénol/Caoutchouc.*)

t, °C	Λ
20°	0,0052
30°	0,0118
40°	0,0250
50 °	0,0517
60°	0,0886

Λ est une quantité complexe, directement proportionnelle au coefficient de diffusion D et à la surface spécifique de la membrane F/V, et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la feuille; par conséquent

$$\Lambda = \frac{k\text{DF}}{\delta\text{V}} \qquad (3)$$

La constante k est identique au coefficient de partage Q du phénol entre l'eau et le plastique, donc

$$\Lambda = \frac{\text{QDF}}{\delta\text{V}}. \qquad (4)$$

Nous remplaçons le produit QD par P, défini comme la constante de perméabilité :

$$\Lambda = \frac{\text{P}.\text{F}}{\delta.\text{V}}. \qquad (5)$$

Pour la relation entre la température et P. BRINTZINGER et BEIER (1) ont trouvé l'équation

$$\Lambda_{T_1} = \Lambda_{T_0}\,[1 + \alpha(T_1 - T_0)].$$

Cependant, cette équation, bien qu'elle soit déduite aussi de mesures de perméabilité dans le caoutchouc, n'est pas compatible avec nos expériences (voir tableau I). BARRER (4) a étudié les valeurs trouvées pour la diffusion de H_2, de He et de CO_2 dans du caoutchouc vulcanisé par EDWARDS et PICKERING (5), et pour celles de la vapeur d'eau dans les plastiques par TAYLOR, HERRMANN et KEMP (6); il constate qu'il s'agit d'une perméabilité activée du même type qu'il avait trouvé lui-même dans ses recherches sur la diffusion des gaz dans des silicates 4*a*). Les relations sont tout à fait les mêmes

en remplaçant la constante k de la loi de HENRY par le terme Q de notre équation (4).

En portant en ordonnées les logarithmes de la constante de perméabilité P ou de la constante de diasolyse Λ contre les inverses des températures absolues en abscisse, nous obtenons en effet très exactement une droite. Pour cette raison il est permis d'admettre une équation d'ARRHENIUS pour les relations entre la température et la perméabilité :

$$\log P = \log P_0 - \frac{E}{RT}. \qquad (6)$$

La validité de cette équation [6] a été confirmée plus tard par d'autres auteurs.

L'énergie d'activation E est évidemment l'énergie d'excitation nécessaire pour former une lacune dans laquelle les molécules de la substance diffusante peuvent sortir de leur emplacement antérieur. Les valeurs numériques pour E se déduiront des résultats de mesure (voir ci-dessous).

est applicable à tous les phénols étudiés pour une membrane de caoutchouc.

Avant d'examiner la variation progressive des nombres donnés par les divers phénols, nous examinerons d'abord leur transport au travers des autres membranes de hauts polymères.

B) *Polyéthylène.* — Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, le polyéthylène ne possède pas exclusivement de longues molécules aliphatiques en chaîne, mais comprend aussi un petit nombre de molécules ramifiées, ainsi que des doubles liaisons [CROSS, RICHARDS et WILLIS [7]]. De plus, de petits domaines cristallins d'un ordre de grandeur de 100-300 Å [BUNN et ALCOCK [8]], séparés par des domaines désordonnés formées de molécules feutrées, sont caractéristiques de ce haut polymère. Enfin la structure dépend largement du procédé de fabrication.

Comme l'on dispose de membranes d'une homogénéité parfaite et d'une épaisseur très uniforme, il est possible de vérifier avec une exactitude suf-

TABLEAU II

Coefficients de diasolyse et de perméabilité, valables pour les phénols alcoylés dans une membrane de caoutchouc.
(δ = 0,12 mm ; 97,1 % caoutchouc ; 1,6 % S ; 0,6 % ZnO ; 0,7 % accélérateur de vulcanisation)

Substance diffusante	20°	30°	40°	50°	60°
	Coefficients de diasolyse Λ				
Phénol	0,00337	0,00838	0,0180	0,0351	0,6120
m-Crésol	0,0141	0,0237	0,0479	0,0862	0,149
o-Crésol	0,0174	0,0421	0,0900	0,1729	0,275
Diméthyl-3,5 phénol	0,0256	0,0576	0,1010	0,202	0,333
Diméthyl-2,5 phénol	0,0491	0,0950	0,207	0,377	0,520
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	0,0662	0,1313	0,238	0,442	0,663
	Coefficients de perméabilité P. 10^8				
Phénol	2,25	5,59	12,0	24,4	40,8
m-Crésol	7,60	15,8	32,0	57,4	99,3
o-Crésol	11,6	28,7	60,0	115	184
Diméthyl-3,5 phénol	17,0	38,4	67,4	134	222
Diméthyl-2,5 phénol	32,8	63,3	138	251	335
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	44,1	88,6	158	294	442

Le tableau II montre que la relation linéaire entre le logarithme des coefficients de perméabilité P et de diasolyse Λ et l'inverse de la température absolue

fisante que Λ est inversément proportionnel à l'épaisseur de la feuille ; la supposition de la linéarité du gradient de concentration à l'intérieur de la membrane

TABLEAU III

Coefficients de diasolyse et de perméabilité des phénols, dans le polyéthylène
(δ = 50 μ *poids moléculaire 50 — 60 000*).

Substance diffusante	20°	30°	40°	50°	60°
	Coefficients de diasolyse Λ				
Phénol	—	0,00049	0,00135	0,00440	0,0110
m-Crésol	0,00043	0,00182	0,00559	0,0154	0,0323
o-Crésol	0,00105	0,00335	0,0104	0,0254	0,0583
Diméthyl-3,5 phénol	0,00123	0,00455	0,0135	0,0339	0,0737
Diméthyl-2,5 phénol	0,00273	0,00912	0,0292	0,0790	0,167
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	0,00224	0,00805	0,0262	0,0712	0,1554
	Coefficient de perméabilité P.10^8				
Phénol	—	0,13	0,38	1,22	3,04
m-Crésol	0,12	0,51	1,55	4,28	8,97
o-Crésol	0,29	0,93	2,89	7,06	16, 2
Diméthyl-3,5 phénol	0,34	1,26	3.75	9,24	20,5
Diméthyl-2,5 phénol	0,76	2,54	8,11	22,0	46,4
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	0,62	2,24	7,28	19,8	43,1

est donc fondée. Il faut faire remarquer ici que seules les feuilles produites à partir de matériaux identiques ont donné des résultats satisfaisants. Les valeurs absolues de la perméabilité dans le polyéthylène sont beaucoup plus faibles que les valeurs correspondantes mesurées pour le caoutchouc (voir tableau III).

Dans les valeurs numériques du tableau III, nous remarquons, en dehors de l'ordre inversé du diméthyl-2,5 phénol et du méthyl-3 éthyl-5 phénol, la diminution considérable de la vitesse de passage, réduite plus de dix fois par rapport au caoutchouc.

C) *Polystyrène.* — Le polystyrène présente une réduction plus grande encore de la perméabilité pour les phénols. Même pour le méthyl-3 éthyl-5 phénol, la substance la plus organophile de notre groupe, les valeurs mesurées arrivent déjà à la limite inférieure de la précision analytique. Pour les autres phénols, seule une indication qualitative était possible.

TABLEAU IV

Coefficients de diasolyse et de perméabilité du 3,5-méthyl-éthylphénol dans des feuilles de polystyrène tendues d'épaisseur différente

Épaisseur de la membrane (μ)	Coefficients de diasolyse Λ				
	20°	30°	40°	50°	60°
100	—	—	—	0,00265	0,00640
50	—	0,00060	0,00093	0,00253	0,00500
30	0,00019	0,00035	0,00087	0,00203	0,00394
	Coefficients de perméabilité P. 10^8.				
100	—	—	—	1,47	3,55
50	—	0,17	0,26	0,71	1,39
30	0,032	0,058	0,145	0,39	0,66

Les valeurs du tableau IV se réfèrent aux membranes tendues parce qu'il était presque impossible de manipuler les échantillons non tendus en raison de leur fragilité. C'est donc seulement par une extension à deux dimensions, amenant un alignement parallèle des macromolécules suivant deux dimensions, que l'on obtient une résistance suffisante. Le nombre des points de soudure se formant ainsi entre les chaînes individuelles est probablement proportionnel à l'augmentation de la résistance mécanique; d'autre part, ces liaisons additionnelles réduisent à un degré considérable l'amplitude des oscillations intermoléculaires et intramoléculaires, et il en résulte que la vitesse de passage décroît dans des proportions énormes.

D) *Copolymères du styrène et du butadiène (BUNA S).* — Le BUNA S est produit par copolymérisation du butadiène et du styrène. Les membranes se distinguent du polystyrène pur par leur élasticité semblable à celle du caoutchouc. On peut s'attendre à ce que la perméabilité dépende de la proportion du styrène. C'est pourquoi nous avons examiné deux feuilles de même épaisseur, mais d'un contenu en styrène différent. Les mesures ont fourni les valeurs de la figure 2.

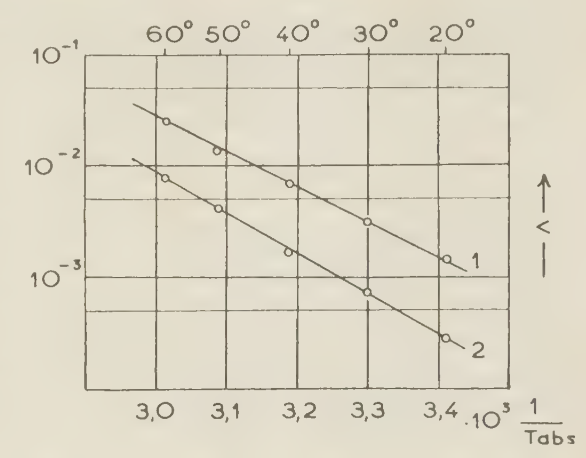


Fig. 2. — Perméabilité et teneur en styrène des membranes de BUNA S.
(1 : 24 % Styrène, 76 % Butadiène, δ = 0.4 mm
2 : 46 % — 54 % — δ = 0.4 mm).

En effet, les deux échantillons ont des perméabilités, conformes à leur composition. Elles sont en fonction inverse du contenu en styrène et Λ diffère d'un ordre de grandeur environ d'une feuille à l'autre. De plus, le BUNA S présente une singularité parmi les hauts polymères étudiés ici : la longue durée de la période d'induction, qui varie entre 2 à 4 heures selon la température d'essai.

E) *Butyl caoutchouc (Polyisobutylène).* — Quand on polymérise l'isobutylène jusqu'à un degré de polymérisation assez haut, le produit possède l'élasticité du caoutchouc, mais on ne peut pas le vulcaniser. En exécutant la polymérisation de l'isobutylène en présence d'une certaine proportion d'isoprène ou de butadiène, il en résulte un polymère vulcanisable. En comparaison du caoutchouc naturel, la perméabilité pour les gaz est fortement abaissée. Pour cette raison, ces matières sont un objet très intéressant pour nos études. Considérons donc les coefficients Λ et P contenus dans le tableau V.

On constate que ces matériaux possèdent une perméabilité très basse, non seulement pour les gaz, mais aussi pour nos phénols en solution aqueuse. Ajoutons que l'on observe une discontinuité significative du coefficient de diasolyse en portant en diagramme les valeurs du tableau V, entre 30° et 40 °C. Le polyisobutylène est la seule substance dans notre série de hauts polymères qui montre ce phénomène. Malheureusement, la méthode analytique n'est pas assez exacte pour pouvoir décider

s'il s'agit d'un changement du 2e ordre. Pour quelques hauts polymères, de telles transformations sont bien connues, mais dans notre cas la température correspondante serait extraordinairement haute.

TABLEAU V

Λ et P pour le transport des phénols dans une membrane de butyl-caoutchouc
(δ = 0,3 mm; 2 % S).

Substance diffusante	Coefficients de diasolyse Λ 20°	30°	40°	50°	60°
Phénol	—	—	—	0,00075	0,00160
m-crésol	—	—	0,00066	0,00157	0,00315
o-Crésol	—	—	0,00148	0,00390	0,00895
Diméthyl-3,5 phénol	—	—	0,00143	0,00354	0,00978
Diméthyl-2,5 phénol	—	—	0,00280	0,00646	0,0140
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	0,00096	0,00163	0,00322	0,00946	0,0223
	Coefficients de perméabilité P. 10^8				
Phénol	—	—	—	1,25	2,67
m-Crésol	—	—	1,09	2,62	5,25
o-Crésol	—	—	2,47	6,50	14,9
Diméthyl-3,5 phénol	—	—	2,38	5,90	16,3
Diméthyl-2,5 phénol	—	—	4,66	10,8	23,7
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	1,60	2,72	5,36	15,8	27,2

F) *Chlorure de polyvinyle* (PVC). — Pour l'aspect macroscopique et les propriétés, les feuilles de chlorure de polyvinyle ressemblent beaucoup à celles du polystyrène. Grâce à leur dureté et à leur résistance mécanique, la production des membranes de PVC assez minces ne présente aucune difficulté. C'est une condition essentielle pour pouvoir mesurer les constantes de perméabilité parce que leurs valeurs numériques sont extrêmement petites (voir tableau VI).

TABLEAU VI

Λ et P pour le transport du méthyl-3 éthyl-5 phénol dans une membrane du PVC non tendu (δ = 40μ).

T °C	Λ	P. 10^8
50°	0,00075	0,17
60°	0,000250	0,56

Si l'on traite le PVC de la même manière que le polystyrène, c'est-à-dire si on l'étend dans deux dimensions, la dureté s'accroît de manière notable tandis que les coefficients de perméabilité s'abaissent de moitié (voir tableau VII) quoique l'épaisseur ait diminué.

TABLEAU VII

Λ et P pour le transport du méthyl-3 éthyl-5 phénol dans une membrane de PVC tendue (δ = 30 μ).

T °C	Λ	P. 10^8
50°	0,00050	0,08
60°	0,00200	0,33

G) *Chlorure de polyvinyle + plastifiant (Dioctylphthalate).* — Comme nous l'avons vu dans la section précédente, les feuilles de PVC sont presque imperméables aux phénols; la question se pose de savoir si un plastifiant peut exercer une influence et à quel degré.

De ce point de vue, nous avons étudié les perméabilités des feuilles de PVC de plasticité différente, amollies par des quantités diverses de dioctylphthalate. En comparant la figure 3 ci-dessous avec la figure 1, nous voyons que les logarithmes de la

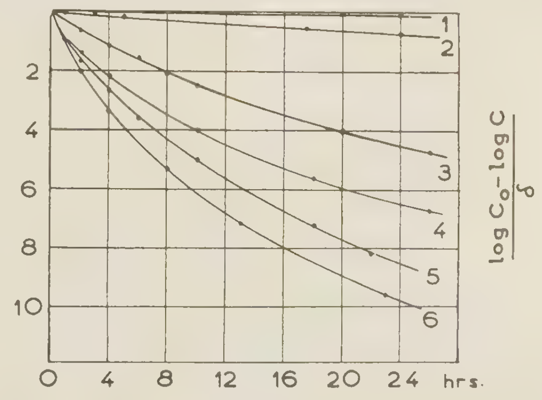


Fig. 3. — Transport du méthyl-3 éthyl-5 phénol dans les membranes de chlorure de polyvinyle avec des teneurs différentes en dioctylphthalate.

1 : 0 % DOP; δ = 50 μ
2 : 10 % — ; δ = 170 μ
3 : 15 % — ; δ = 130 μ
4 : 23 % — ; δ = 128 μ
5 : 25 % — ; δ = 130 μ
6 : 29 % — ; δ = 130 μ

concentration donnent des courbes d'une autre forme que pour le caoutchouc. La baisse de concentration ne correspond plus à l'équation initiale

$C_t = C_0 . e^{-At}$; A n'est plus une constante, mais est devenue elle-même une fonction du temps et de la concentration.

Lorsque nous employons la lessive pour lier le phénol sortant de la membrane, on pourrait penser que le liquide caustique saponifie et dissout le plastifiant; ainsi la surface de la membrane se couvrirait d'une couche de PVC pur, croissante avec le temps.

En réalité, cette explication n'est pas valable; une feuille identique à la membrane nº 5 dans la figure 3, traitée pendant 24 heures par de la soude à 5 %, fournit des valeurs de perméabilité exactepent identiques à celles de la membrane originale. On peut donc supposer que le coefficient de diffusion et, avec une grande probabilité, le coefficient de partage sont des fonctions de la concentration. L'explication définitive manquera jusqu'à ce que des études plus détaillées aient été faites sur d'autres membranes de hauts polymères plastifiées.

Transport simultané de deux substances chimiquement apparentées. — En envisageant les résultats obtenus jusqu'ici, on peut constater que la vitesse de transport des phénols possédant une constitution différente, mais chimiquement analogues d'autre part, varie beaucoup en fonction de la matière de la membrane. Cependant, ils ne permettent pas de prévoir si l'on observera une influence mutuelle pendant le passage simultané de deux substances apparentées à travers une membrane plastique. Il y a des arguments raisonnables en faveur des deux possibilités, c'est pourquoi l'expérience doit décider. Pour des raisons analytiques, nous avons employé des mélanges de phénol et de *m*-crésol en solution

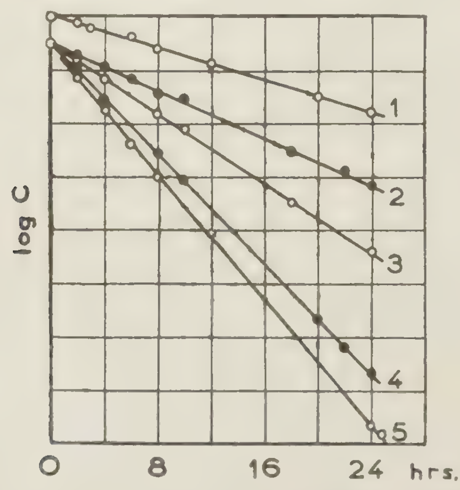


Fig. 4. — Transport simultané de phénol et *m*-crésol dans une membrane de caoutchouc ($\delta = 0.10$ mm; 1 : Phénol seul; 2 : 80 mol-% phénol; 3 : 50 mol-% Phénol; 4 : 20 mol-% phénol; 5 : *m*-crésol seul) $t = 20$°C.

aqueuse. La feuille était formée de caoutchouc et avait une perméabilité suffisante et connue. En employant les valeurs de la section A, on peut calculer facilement les courbes théoriques pour le transport simultané, mais indépendant, des deux composés.

Dans la figure 4, les valeurs mesurées sont indiquées par des points, les valeurs théoriques par les courbes elles-mêmes. La coïncidence est parfaite, ce qui confirme les principes du calcul.

Pour éliminer un effet du hasard, causé par un choix heureux de la température d'essai, nous avons répété l'expérience à une autre température (40°), sans changer le résultat. L'indépendance mutuelle de deux substances dans les membranes de hauts polymères, au moins dans celles de caoutchouc, peut alors être acceptée comme sûre.

Partage des phénols entre l'eau et le polymère. — Enfin il fallait déterminer les coefficients de partage des phénols entre l'eau et la matière des feuilles, pour pouvoir calculer les coefficients de diffusion eux-mêmes. Eu égard à la solubilité très limitée dans les autres polymères, cette détermination se limitait au caoutchouc dont nous avons vu antérieurement la bonne perméabilité. Le tableau 8 comprend les données correspondantes et aussi les valeurs du coefficient de diffusion D, calculées selon l'équation $D = P/Q$ (voir équations 4 et 5).

TABLEAU VIII

Coefficient de partage Q, de perméabilité P et de diffusion D des phénols entre le caoutchouc et l'eau.

Substance	Q	P. 10^8	D. 10^8
Phénol	0,90	2,25	2,5
m-Crésol	3,8	7,6	2,0
o-Crésol	4,5	11,6	2,6
Diméthyl-3,5 phénol	9,0	17,0	1,9
Diméthyl-2,5 phénol	9,9	32,8	3,3
Méthyl-3 éthyl-5 phénol	29	44,1	1,5

Les phénols étant des composés assez semblables, D présente l'ordre usuel de grandeur de 10^{-8} cm^2 sec^{-1} environ, et les valeurs individuelles varient graduellement selon la forme et l'étendue de la molécule. En considérant la forme moléculaire, on comprend facilement que le phénol ainsi que l'o-crésol possèdent des coefficients de diffusion plus élevés; nous faisons ici abstraction du diméthyl-2,5-phénol qui se comporte aussi de manière aberrante dans quelques autres cas. Les molécules encombrantes du diméthyl-3,5 phénol et plus encore celles du méthyl-éthylphénol analogue diffusent à une vitesse naturellement moindre, dans un ordre correspondant au degré de substitution. D'autre part, grâce à la haute solubilité et aux valeurs correspondantes de Q, le transport proprement dit de ces dernières

substances est le plus rapide, la vitesse de diffusion ralentie étant surcompensée par les autres effets.

Energies d'activation. — Les mesures des sections précédentes montrent que, en général, le transport des phénols dans les hauts polymères dépend de la température, comme l'exprime une équation d'ARRHENIUS; nous l'avons mentionné déjà ci-dessus. Donc, nous avons l'équation

$$P = P_0 . e^{-E/RT} \qquad (7)$$

où E est une constante, l'énergie d'activation. Dans nos mesures, entre 20° et 60 °C, E se présente comme pratiquement constant — sauf pour le butylcaoutchouc (polyisobutylène); donc, nous pouvons calculer les valeurs numériques par l'équation

$$E = \frac{4{,}573 . \log P_2/P_1}{1/T_1 - 1/T_2}. \qquad (8)$$

De plus, P_0 résulte de

$$\operatorname{Log} P_0 = \log P_1 + \frac{E}{4{,}573 . T_1}. \qquad (9)$$

Pour des températures plus élevées, il faudra utiliser les relations empiriques de Van AMERONGEN [9] tenant compte de la légère influence de la température sur la valeur de E, qui se manifeste alors.

Pour les matériaux hauts polymères identiques, les mesures fournissent des énergies d'activation, pratiquement égales pour le groupe entier des phénols monovalents. En ce qui concerne les polymères différents, E est du même ordre (voir tableau IX).

TABLEAU IX

Énergies d'activation E pour le transport des phénols monovalents dans les membranes de hauts polymères.

Matière des feuilles	E(kcal)
Caoutchouc	12,2
Bunatex(S3	12,7
Bunatex SS	16,0
Butyl-caoutchouc	18,6
Polystyrène	16,9
Polyéthylène	20,6
Chlorure de Polyvinyle	18 — 20

La dernière valeur du tableau IX est la plus incertaine parce que la perméabilité dans le PVC est très faible; pour cette raison, les chiffres sont affectés d'erreurs relativement grandes.

Discussion et résumé des résultats. — Quand une substance, dissoute dans l'eau, traverse une membrane de haut polymère non poreuse, conformément aux résultats de BRINTZINGER et BEIER [1], la baisse de concentration dans la solution aqueuse est déterminée par une fonction exponentielle simple. La constante de diasolyse qui y figure s'exprime par $\frac{QDF}{\delta V}$; QD = P est le coefficient de perméabilité qui, contrairement à la constante de diasolyse Λ, est indépendant de l'épaisseur de la feuille. Avec le polyéthylène, Λ est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Ces relations ne sont plus exactement valables pour des feuilles tendues.

C'est le coefficient de partage Q et, par suite, la solubilité des phénols dans le solvant solide haut polymère qui — *ceteris paribus* — détermine essentiellement la vitesse de transport. C'est pourquoi ces feuilles, plus ou moins lipophiles, sont imperméables pour des substances ionogènes ainsi que pour des composés organiques extrêmement hydrophiles.

Les coefficients de perméabilité des phénols individuels diffèrent beaucoup; ils augmentent progressivement comme on peut s'y attendre d'après leur structure moléculaire, du phénol assez hydrophile ($Q = 0{,}9$) jusqu'au méthyl-3 éthyl-5 phénol très lipophile ($Q = 29$). L'ordre est bien conforme aux résultats de BARRER et SKIRROW [10], obtenus avec les carbures paraffiniques homologues gazeux, c'est-à-dire du méthane jusqu'au *n*-pentane.

En employant les coefficients de partage Q entre le caoutchouc et l'eau, nous avons déduit les coefficients de diffusion D; ils ont des valeurs de l'ordre de 10^{-8} $cm^2.sec^{-1}$ et leurs grandeurs, s'ordonnent conformément à la structure moléculaire. Les coefficients de diffusion diffèrent entre eux beaucoup moins que les valeurs de P, ceux-ci dépendant encore du coefficient de partage très variable.

La vitesse de transport n'est pas seulement une fonction de la constitution de la substance diffusante, mais, à un degré prononcé, une fonction de la constitution et de la structure de la matière haut polymère. Pour la même substance diffusante, on observe des valeurs de P différant de 1 à 1 000 environ; les matières qui ont l'élasticité du caoutchouc — les élastomères — présentent la perméabilité la plus grande. Au contraire, les membranes du polystyrène et du chlorure de polyvinyle, caractérisées par une structure très rigide, représentent l'autre extrême.

On peut suggérer une explication du phénomène en supposant que les molécules des élastomères, peu ordonnées et pelotonnées, ont des amplitudes très élevées pour les vibrations des segments fortement couplés, ce qui facilite l'avancement par sauts des molécules à travers les espaces vides formés de cette manière.

Il est montré ensuite que, pour des solutions pas trop concentrées — d'ailleurs non réalisables à cause de la solubilité limitée —, le phénol et le *m*-crésol diffusent indépendamment l'un de l'autre. Ceci est conforme à un comportement idéal admettant la validité simultanée des lois de FICK et de NERNST.

Les énergies d'activation de la perméabilité, calculées d'après la relation logarithmique entre l'inverse de la température et la constante de diasolyse, sont plus grandes que celles que l'on trouve pour les gaz ; ceci s'explique facilement puisque les dimensions moléculaires des phénols sont aussi plus grandes.

Enfin, les présentes recherches permettent de conclure que, par exemple en utilisant les valeurs élevées de la vitesse de transport dans le caoutchouc, on pourrait dans la pratique appliquer la diasolyse au moyen de membranes organiques pour séparer des substances de constitutions différentes. En effet, Welleg et Steiner (11) ont proposé de séparer des gaz par perméabilité fractionnée. Brintzinger (12) a suggéré la séparation technique de composants organiques. Sans doute, il faudra encore beaucoup d'études pour connaitre les données nécessaires à l'application pratique du procédé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Brintzinger et H. Beier. — *Koll. Zschr.*, 1937, 79, 324
(2) F. W. Koppeschar. — *Z. analyt. Chem.*, 1876, 15, 242
(3) L. V. Erichsen et N. Rudolphi. — *Erdöl und Kohle* 1955, 8, 16.
(4) R. M. Barrer. — *Nature,* 1937, **140**, 106.
(5) J. Edwards et S. Pickering. — *Sci. Pap. US Bur. Stand.*, 1920, **16**, 327.
(6) R. L. Taylor, D. B. Hermann et A. R. Kemp. — *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 1255.
(7) L. H. Cross, R. B. Richards et H. A. Willis. — *Discuss. Faraday, Soc.*, 1950, **9**, 235.
(8) C. W. Bunn et T. C. Alcock. — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 1945, 317.
(9) G. J. Van Amerongen — *J. Polymer. Sci.*, 1950, **5**, 307.
(10) R. M. Barrer et G. Skirrow. — *J. Polymer. Sci.*, 1948. 3, 549.
(11) S. Weller et W. A. Steiner. — *J. appl. Physics.* — 1950, **21**, 279.
(12) H. Brintzinger. — *Chem. Ing. Techn.* — 1949, **21**, 273.

DISCUSSION

R. Marignan. — Nous avons montré, avec L. Bardet, que la définition classique du coefficient de dialyse à partir de l'équation $C = C_0 \exp - At$ était insuffisante, car le coefficient ainsi défini dépend des conditions expérimentales (rapport surface/volume). On doit donc d'abord le rendre indépendant de ces conditions. C'est ce que nous avons fait. Mais on peut aller beaucoup plus loin, car, en réalité, la dialyse n'est qu'une méthode, parmi d'autres, de mesure de perméabilités.

Dans un article en cours d'impression, nous montrons que le coefficient de dialyse ainsi corrigé n'est pas autre chose que la perméabilité (je dis bien perméabilité et non le coefficient de perméabilité qui est ramené à une épaisseur unitaire de membrane) de la membrane considérée, c'est-à-dire une quantité qui dépend du coefficient de diffusion, mais qui cache notre ignorance de l'épaisseur de la membrane, de sa surface réellement efficace et des phénomènes pouvant se produire aux interfaces.

G. S. Park. — L'auteur a t-il pu obtenir l'énergie d'activation pour le coefficient de diffusion dans un certain domaine de températures, et, dans ce cas, dépend-elle de la température, comme il a été trouvé pour d'autres substances par Barrer, von Amerongen et nous-mêmes.

L. Von Erichsen. — Le domaine de température de nos mesures est si étroitement limité que nous avons encore une relation linéaire en fonction de 1/T et que nous ne pouvons nous référer à une relation plus étendue, par exemple celle de von Amerongen.

J. Ferry. — En ce qui concerne l'anomalie que vous observez dans le butylcaoutchouc, je suis persuadé qu'elle n'a rien à voir avec la transition dite du second ordre (transition vitreuse) qui se produit à environ — 70° C.

L. Von Erichsen. — Comme il est indiqué dans le mémoire, une transformation du second ordre ne constituerait qu'une interprétation possible de la variation discontinue pour le butylcaoutchouc ; il me semble à moi aussi que la température de 30 — 40° C est trop élevée pour une transformation de second ordre.

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION DANS LA CATALYSE HETEROGÈNE PAR LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

par Heinrich NOLLER et Agathe HÄSSLER

[*Université de Munich, Allemagne*]

SOMMAIRE

Pour diverses raisons, les résines échangeuses d'ions ont les qualités requises pour étudier les relations entre la diffusion et la vitesse globale des réactions catalytiques. Un des avantages consiste dans la possibilité de compter les « centres actifs » et de les varier à volonté en ne changeant que partiellement la résine échangeuse par des ions catalytiquement actifs d'hydrogène, le reste étant saturé par des ions inactifs.

Nous avons mesuré sur six échantillons différemment chargés d'ions hydrogène la décomposition du diazoacétate d'éthyle en azote et glycolate d'éthyle. La constante expérimentale de vitesse relative à une *m*Val H^+, ainsi que l'énergie expérimentale d'activation décroissent quand on augmente la charge des résines échangeuses. Ce résultat n'est pas explicable par une théorie électronique. C'est plutôt l'influence de la diffusion qui permet d'interpréter les effets. L'énergie vraie d'activation, qu'on peut évaluer en ayant égard à la diffusion, est égale à l'énergie d'activation de la réaction homogène.

Introduction.

La plupart des catalyseurs sont formés de poudres fines ayant une grande surface intérieure, qui dépasse parfois 1 000 m² par cm³ et qui est localisée à peu près totalement dans les pores. Puisque les molécules à réagir n'y peuvent arriver que par diffusion, la vitesse globale de la réaction catalytique dépend aussi bien de la vitesse de la diffusion que de la vitesse de la réaction de surface proprement dite. Certainement, il est permis de négliger l'influence de la diffusion dans le cas où elle se produit beaucoup plus vite que la réaction de surface. Mais ce cas nous semble être plus rare qu'on ne pense.

G. M. Schwab et H. Zorn (1) ont réussi les premiers en 1936 à constater l'influence de la diffusion soit sur la vitesse globale de réaction, soit sur l'énergie expérimentale d'activation. Les années suivantes on a traité le sujet surtout d'un point de vue théorique (2), les travaux expérimentaux (3) étant encore moins nombreux qu'il ne faudrait pour mettre à l'épreuve tous les résultats théoriques. La raison est qu'il est relativement difficile de faire des expériences systématiques dans ce domaine. Par exemple, il est jusqu'à maintenant à peu près impossible de préparer des catalyseurs d'une porosité quelconque déterminée. C'est plutôt par chance qu'on a réussi à obtenir des catalyseurs dont la porosité est favorables aux expériences proposées. En conséquence on ne peut guère préciser exactement l'activité spécifique, c'est-à-dire la constante vraie de vitesse par unité de surface intérieure. Quand on divise simplement la constante expérimentale de vitesse par la surface mesurée d'après la méthode BET, on ne sait jamais si la valeur évaluée représente la vraie constante spécifique de vitesse ou si elle est altérée d'une manière compliquée par la diminution de concentration, qui se produit le long des pores par suite du retard de la diffusion. En effet, on pourrait comparer l'activité d'une poudre avec celle d'un ruban de surface connue, mais personne ne saurait dire, de façon certaine si l'activité spécifique d'une poudre est aussi grande que celle d'un ruban. Le problème est analogue à celui de savoir, si les « centres actifs » existent réellement et, dans le cas affirmatif, si leur nombre et leur activité ne dépendent que de la nature chimique du catalyseur ou s'ils dépendent aussi de sa texture, c'est-à-dire de la grosseur des particules, de la surface intérieure, de la porosité, etc. (4).

Avec les résines échangeuses d'ions, il est relativement facile de surmonter ces difficultés et c'est pourquoi ces substances peuvent servir de modèles de catalyseurs pour étudier l'interaction entre la diffusion et la réaction de surface en catalyse hétérogène. On a les avantages qui suivent. Il est possible de faire varier arbitrairement la largeur des pores aussi bien que l'activité spécifique, la première en faisant varier le nombre des liaisons entre les chaînes moléculaires de la résine, la seconde en ne chargeant que partiellement la résine échangeuse d'ions catalytiquement actifs d'hydrogène, le reste étant saturé d'ions inactifs, par exemple de Na^+. Ensuite, il y a une autre simplification de ce fait que les réactions avec les résines échangeuses d'ions se produisent

sans exception en phase liquide, dans laquelle les libres parcours des molécules sont si courts qu'on a en tout cas la diffusion normale et non la diffusion de KNUDSEN, si étroits que soient les pores.

Dans ce travail, nous voulons montrer comment on peut découvrir les influences de la diffusion. La décomposition du diazoacétate d'éthyle nous a servi de réaction d'épreuve. Elle a été étudiée d'abord par G. BREDIG et W. FRAENKEL ([5]) en phase homogène. Les produits de la réaction sont l'azote et le glycolate d'éthyle. Récemment, en étudiant la réaction avec des résines échangeuses d'ions, W. LAUTSCH et W. ROTHKEGEL ([5]) ont trouvé qu'elle est d'ordre 1. Nos résultats sont en accord. Parmi les deux variables, la largeur des pores et la charge en ions hydrogène, nous n'avons fait varier que la deuxième, c'est-à-dire la densité superficielle des centres actifs (nous pensons qu'il est permis ici de se servir de cette conception sans aucune restriction parce qu'il est possible d'identifier les centres actifs avec les ions d'hydrogène fixés à la surface intérieure de la résine). Tandis qu'au commencement de nos études nous avions espéré que les expériences nous mèneraient à une théorie électronique de cette catalyse, il en résulte qu'il est possible d'interpréter par la diffusion tout ce qu'on pourrait essayer à première vue d'expliquer par une théorie électronique.

Méthode expérimentale.

Conformément à la méthode de LAUTSCH et ROTHKEGEL ([6]), nous avons utilisé un appareil de WARBURG ([7]) pour mesurer les constantes de vitesse. Au lieu de solution de BRODIE, les manomètres étaient remplis de mercure, ce qui nous a semblé plus avantageux en permettant d'employer plus de substance initiale sans avoir besoin d'ouvrir le manomètre pendant la réaction. Il avait été reconnu que les résultats sont d'autant moins reproductibles que la concentration initiale du diazoacétate d'éthyle est plus faible.

Dans les récipients (volume 15 cm³ environ), on met 3 cm³ d'eau et le catalyseur, et, dans la pièce latérale ajoutée à la partie supérieure, 0,5 cm³ d'une solution aqueuse de diazoacétate d'éthyle. On fait communiquer les récipients avec les manomètres et l'air extérieur et les laisse se mettre à la température de réaction dans le thermostat. Alors, après avoir interrompu la communication avec l'air, on incline les récipients et les manomètres pour ajouter l'ester au catalyseur, qui se touver au fond. C'est à partir de ce moment, qui correspond au temps zéro, qu'on lit la pression à des intervalles variant selon que la vitesse de réaction est plus ou moins grande. Avant chaque mesure les récipients ont été lavés à la vapeur d'eau. L'eau employée pour les expériences a été bouillie quelque temps pour éliminer le CO_2.

Le diazoacétate d'éthyle provenant de la firme Unfried de München, était purifié encore une fois par distillation sous vide.

La résine échangeuse d'ions mise à notre disposition par les Farbenfabriken Bayer Leverkusen était un acide sulfonique du polystyrol, qui contenait 2 % de divinyl benzène, ce qui produisait des liaisons entre les chaînes (degré de pontage 2 %).

Pour préparer les résines échangeuses partiellement chargées d'ions d'hydrogène, on a mis en équilibre des résines totalement chargées pendant quelque temps dans des solutions de NaCl de diverses concentrations. Après avoir agité plusieurs fois on les a séparées de la solution, lavées et séchées jusqu'à ce qu'elles ne contiennent plus que 30 % d'eau. Toutes les données dans les figures et les tableaux suivants se rapportent à une teneur de 30 % d'eau, sauf indication contraire.

Nous avons déterminé la charge d'ions hydrogène d'après la méthode appliquée par V. G. HASKELL et L.P. HAMMETT ([8]), c'est-à-dire par une titration directe des ions hydrogène avec NaOH $n/10$ après avoir ajouté un peu de NaCl à la solution. Nous avons préparé six échantillons différemment chargés et désignés par A, B, ..., F. L'échantillon A correspond à la charge totale et contient 4,93 mVal H^+ par gramme de la résine sèche, soit 3,45 mVal H^+ par gramme de la résine à 30 % d'eau. La charge des divers échantillons est : A : 100 %, B : 46,8 %, C : 30,8 %, D : 14,8 %, E : 9 %, F : 0,9 %. (*)

Le degré de gonflement dépend aussi de la sorte d'ions qui se trouvent sur la résine échangeuse. Mais, pour les ions monovalents, les différences sont assez faibles pour qu'il soit permis de les négliger dans notre cas ([9])

La réaction est d'ordre 1. Soit c_0 la concentration initiale du diazoacétate d'éthyle, c la concentration au temps t, k_e la constante expérimentale de vitesse, on a :

$$\log c = \log c_0 - 0{,}4343\, k_e t \qquad (1)$$

Puisque c'est la pression d'azote qui se mesure directement, il est plus convenable d'exprimer c et c_0 en unités de pression. c_0 est proportionnel à la pression finale p_∞ et c est proportionnel à $(p_\infty - p)$, p désignant la pression instantanée. Il vient :

$$\log (p_\infty - p) = \log p_\infty - 0{,}4343\, k_e t. \qquad (2)$$

En outre nous avons déterminé l'énergie expérimentale q d'activation et le facteur k_0 de fréquence pour

(*) Les auteurs sont redevables à M. le Professeur-Docteur BERTHO, à M. GEYER et MM. KERSCHER, MÜLLER et NESCH de quelques analyses nécessaires pour ce travail.

les six charges d'après l'équation d'Arrhenius :

$$k_e = k_0 e^{-\frac{q}{RT}}. \qquad (3)$$

Avec chaque charge, nous avons fait varier la quantité du catalyseur afin de reconnaitre si l'énergie d'activation dépend aussi de cette quantité.

Résultats.

Les valeurs de la constante expérimentale de vitesse que nous avons mesurées aux températures de 32°, 22,2° et 12,5° C, sont représentées dans le tableau I. Les valeurs obtenues à la température de 0,1 °C sont représentées en fonction de la quantité de catalyseur dans la figure 1a, qui donne une courbe pour chaque charge. En étudiant la même réaction avec des résines échangeuses totalement chargées, Lautsch et Rothkegel ([6]) ont déjà trouvé que k_0 n'est proportionnel à la quantité de catalyseur qu'au commencement des courbes. Nous essayerons d'interpréter cet effet à la fin de notre mémoire. Dans la figure 1b, les constantes de la figure 1a sont portées en fonction des mVal H^+ contenues dans la résine. Nous remarquons cette différence importante, que, dans la figure 1a, c'est la courbe correspondant à la charge la plus grande (A) qui est la plus haute, mais que dans la figure 1b, c'est la courbe de la charge la plus faible (F). Evidemment cela veut dire que, naturellement, le catalyseur ayant une charge plus forte d'ions hydrogène est toujours plus actif quand nous comparons les mêmes quantités de résine échangeuse, mais que les ions hydrogène eux-mêmes sont d'autant plus actifs que la charge, c'est-à-dire la densité superficielle des centres actifs, est plus faible. Si l'on essayait maintenant d'interpréter ces résultats par l'existence de centres actifs, en pensant par exemple que les centres actifs pourraient se gêner les uns les autres quand ils se trouveraient très voisins, on y renoncerait toute de suite en regardant les énergies expérimentales d'activation représentées dans le tableau II. D'après la conception des centres actifs, on devrait supposer que l'énergie d'activa-

TABLEAU I

	A	B	C	D	E	F	
m	21,7	22,2	22,0	—	—	—	température : 32° C
k_e	0,18	0,15	0,12	—	—	—	
m	49,1	54,4	56	54,5	50,3	50,5	
k_e	0,39	0,30	0,28	0,18	0,12	0,046	
m	118	181	185	181	166	166	
k_e	0,62	0,46	0,60	0,44	0,34	0,18	
m	153	—	—	296	274	273	
k_e	0,95	—	—	0,52	0,52	0,36	
m	404	—	—	435	400	400	
k_e	1,26	—	—	0,56	0,68	0,38	
m	24,6	21,5	22,5	—	—	—	température : 22,2 °C
k_e	0,167	0,096	0,071	—	—	—	
m	45,2	55	55,3	55,4	51,5	51,3	
k_e	0,26	0,21	0,154	0,113	0,070	0,028	
m	103	183	184	182	166	168	
k_e	0,49	0,50	0,38	0,26	0,21	0,006	
m	210	—	—	297	273	273	
k_e	0,69	—	—	0,32	0,31	0,147	
m	302	—	—	435	400	400	
k_e	0,55	—	—	0,38	0,44	0,17	
m	17,7	22,6	22,9	—	—	—	température : 12,5° C
k_e	0,063	0,053	0,0039	—	—	—	
m	48,1	55	54,9	54,7	49,2	50,9	
k_e	0,155	0,124	0,084	0,051	0,030	0,014	
m	147	180	183	181	167	166	
k_e	0,30	0,30	0,25	0,14	0,117	0,046	
m	256	—	—	297	273	274	
k_e	0,37	—	—	0,234	0,16	0,08	
m	355	—	—	—	400	400	
k_e	0,52	—	—	—	0,28	0,10	

m = quantité de catalyseur en mg (les chiffres se rapportent à une teneur de 30 % d'eau).
k_e = constante expérimentale de vitesse en min^{-1}.
A, B, ..., F désignent la charge des échantillons, voir *méthode expérimentale.*

tion décroît quand les centres deviennent plus actifs. Cependant, les autres conditions étant les mêmes, l'énergie d'activation est la plus élevée pour les centres les plus actifs, c'est-à-dire pour la charge F.

Il est important de savoir si la constante relative à une *m*Val H^+ s'approche d'une valeur limite quand on passe des charges élevées aux charges faibles. La figure 2 représente cette constante en fonction

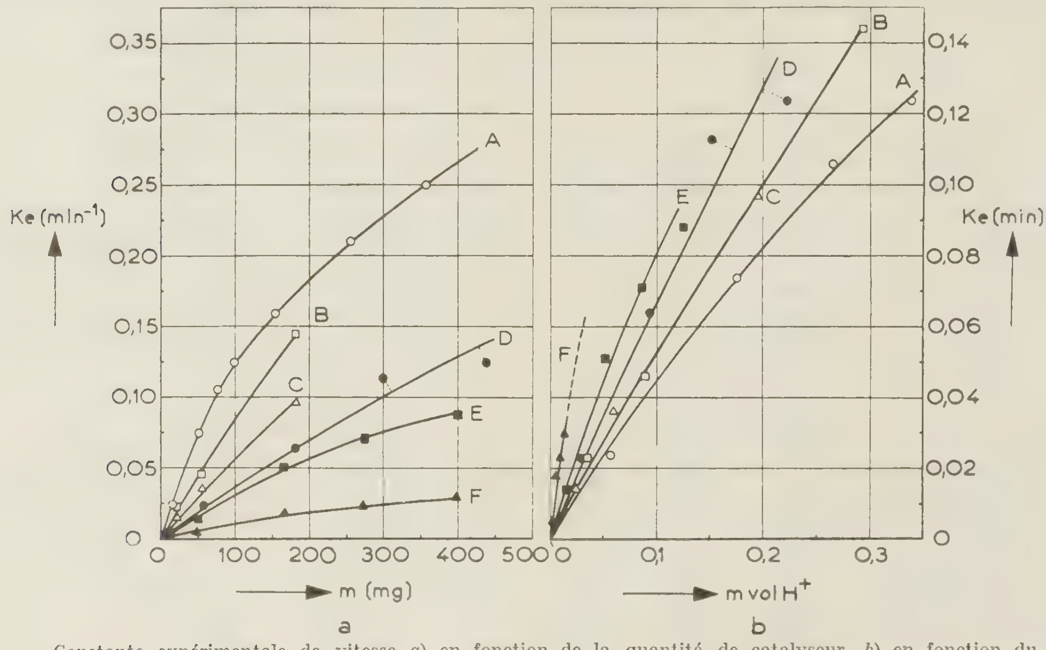


Fig. 1. — Constante expérimentale de vitesse *a*) en fonction de la quantité de catalyseur, *b*) en fonction du nombre des centres actifs. Température 0,1° C. A, B, ... F désignent la nature de la chage, voir *méthode expérimentale*.

TABLEAU II

	m	20	50	165	275	400
A	*q*	9,9	8,6	6,9	—	—
	k_0	$2,9.10^6$	$5,8.10^5$	$6,3.10^4$	—	—
B	*q*	10,4	9,7	9,0	—	—
	k_0	$5,0.10^6$	$2,8.10^6$	$2,4.10^6$	—	—
C	*q*	11,9	10,9	9,8	—	—
	k_0	$4,9.10^7$	$1,9.10^7$	$6,8.10^6$	—	—
D	*q*	—	11,0	10,0	8,1	8,0
	k_0	—	$1,5.10^7$	$6,8.10^6$	$3,4.10^5$	$3,2.10^5$
E	*q*	—	11,7	10,4	9,7	8,0
	k_0	—	$3,2.10^7$	$1,1.10^7$	$4,7.10^6$	$3,7.10^5$
F	*q*	—	12,4	11,8	13,7	12,6
	k_0	—	$4,3.10^7$	$5,4.10^7$	$2,4.10^9$	$4,1.10^9$

q = énergie expérimentale d'activation en kcal/mol.
k = facteur de fréquence en min^{-1}.
m, A, B, ... F, voir tableau I.

de la charge, les quantités de catalyseur étant constantes pour chaque courbe. Il n'apparaît pas de valeur limite; pourtant cette figure nous a fait immédiatement supposer qu'on devrait chercher l'interprétation dans la diffusion.

Interprétation.

Considérations qualitatives.

Pour le moment, nous nous bornons à un seul pore dessiné schématiquement sous forme de cylindre (fig. 3). Il s'étend à travers tout le grain du catalyseur et est ouvert des deux côtés. Les centres actifs, dans notre cas les ions hydrogène, se trouvent sur la paroi du pore. Nous avons maintenant deux cas à considérer.

Supposons pour le premier cas que le catalyseur, ayant seulement très peu de centres actifs à sa surface intérieure, ne soit que très peu actif. Une molécule, pénétrant dans le pore, peut être en contact avec la surface très souvent jusqu'à ce qu'elle vienne toucher un centre actif. Rien n'empêche les molé-

cules de pénétrer profondément dans l'intérieur du pore avant de réagir. Par conséquent, en état

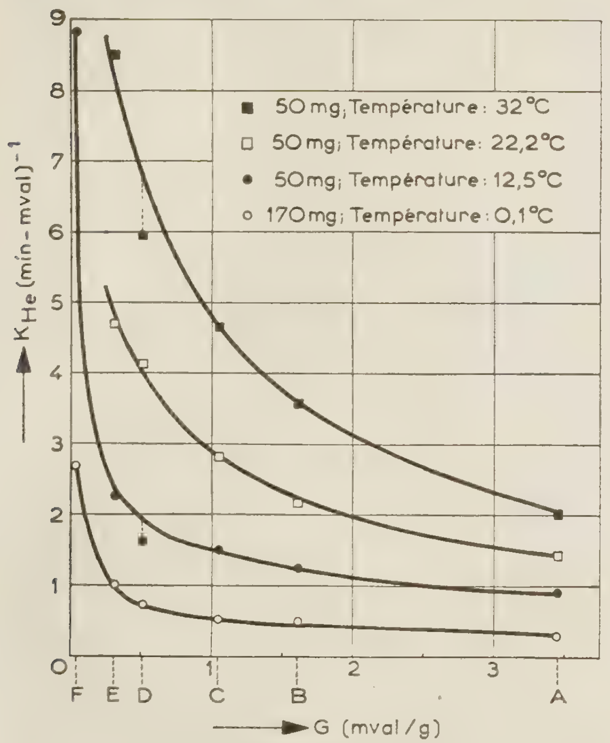


Fig. 2. — Constante expérimentale de vitesse par mVal H^+ en fonction de la charge A, B, ... F. La quantité de catalyseur est constante pour chaque courbe.

stationnaire, la concentration des molécules à réagir est à peu près aussi grande à l'intérieur du pore qu'à l'extérieur (courbe I de la figure 3). On peut dire que la diffusion n'a pas d'influence sur la vitesse globale de la réaction.

Dans le deuxième cas, la surface intérieure peut être entièrement couverte de centres actifs. Le catalyseur est donc fort actif. Il est à peu près impossible qu'une molécule parvienne à pénétrer dans un pore sans toucher un centre actif et sans réagir. Il s'ensuit que, dans l'état stationnaire, un très petit nombre de molécules capables de réagir se trouvent au centre du pore. Leur concentration décroît rapidement en passant de l'orifice au centre du pore (courbe II de la figure 3).

Tandis que dans le premier cas tous les centres actifs sont engagés dans la réaction dans la même mesure, la contribution des centres situés à l'intérieur des pores est négligeable dans le deuxième cas.

En tout cas la vitesse globale est plus grande avec le catalyseur qui contient plus de centres actifs, les autres conditions étant égales. Mais l'activité des centres situés à l'intérieur des pores est moins utilisée et la contribution moyenne d'un seul d'entre eux est d'autant plus faible que leur nombre est plus grand. Bien entendu, cela ne veut pas dire que les centres eux-mêmes soient devenus moins actifs. L'effet est plutôt dû à ce qu'en passant de catalyseurs peu actifs à d'autres plus actifs la chute de concentration qui s'établit le long des pores va en croissant. Telle est l'interprétation qualitative pour les figures 1*a* et 1*b* ainsi que pour la figure 2 (10).

Traitement mathématique.

Nous allons maintenant interpréter la forme des courbes de la figure 2, en appliquant les méthodes utilisées pour d'autres catalyseurs poreux (2). Nous retournons au pore isolé de la figure 3. Dans l'état

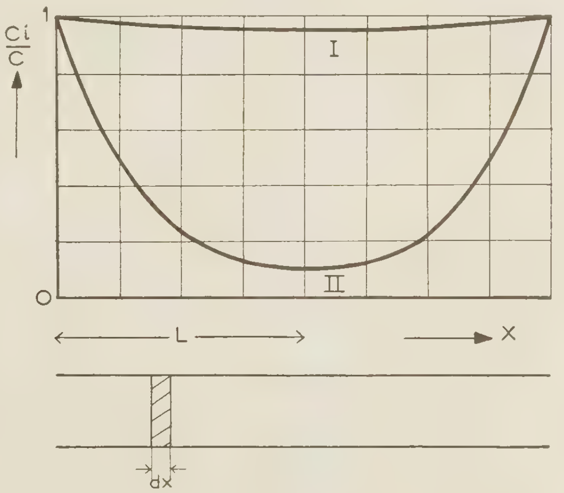


Fig. 3. — Variation de la concentration le long d'un pore (schématiquement).

stationnaire, le nombre des molécules qui entrent dans un élément quelconque de volume doit être égal au nombre des molécules qui réagissent dans cet élément de volume :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{diff} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{react} \qquad (4)$$

En appliquant cette condition pour l'élément de volume désigné par dx dans la figure 3, on a pour le nombre des molécules y entrant par diffusion :

$$\pi r^2 D \frac{d^2 c_i}{dx^2} dx, \qquad (5)$$

r étant le rayon du pore, D le coefficient de diffusion, c_i la concentration au point x, x la coordonnée dans la direction longitudinale du pore. D'autre part le

nombre des molécules qui réagissent dans cet élément de volume est :

$$2\pi r\, dx\, k_H \sigma' c_i, \qquad (6)$$

(k_H = constante vraie de vitesse relative à une mValH+, σ' = nombre des mVal H^+ par cm^2 de la surface intérieure du pore). Dans l'état stationnaire, les expressions ([5]) et ([6]) doivent être égales :

$$\frac{d^2c_i}{dx^2} = \frac{2k_H\sigma'}{rD} c_i = A^2 c_i. \qquad (7)$$

Nous remplaçons les quantités r et σ', qu'on ne peut guère mesurer directement, de la manière suivante. Avec les corps poreux, il existe entre le volume total V_p des pores, l'aire S de la surface intérieure et le rayon des pores la relation :

$$r = V_p/S. \qquad (8)$$

Soit θ la porosité, ζ la densité apparente de la résine elle-même gonflée dans l'eau, nous avons pour un gramme de résine sèche :

$$V_p = \theta/\zeta \qquad (9)$$

$$r = 2\theta/S\zeta. \qquad (10)$$

Soit σ le nombre des mVal H^+ contenus dans un gramme de la résine sèche ; par définition :

$$\sigma' = \sigma/S. \qquad (11)$$

Des équations ([10]) et ([11]), on tire :

$$\sigma'/r = \sigma\zeta/2\theta \qquad (12)$$

et le facteur A de l'équation ([7]) devient :

$$A = \sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta}{\theta D}}. \qquad (13)$$

Pour intégrer l'équation ([7]) il faut avoir égard aux deux conditions suivantes. Aux orifices du pore ($x = 0$ et $x = 2L$), la concentration est c, c'est-à-dire la concentration de la phase liquide. A la moitié du pore ($x = L$), $dc_i/dx = 0$. La solution de l'équation (7) est :

$$\frac{c_i}{c} = \frac{\cosh A(L - x)}{\cosh A L}. \qquad (14)$$

C'est la variation de la concentration le long du pore. On trouve la vitesse de réaction pour chaque demi-pore en calculant selon les lois de diffusion le nombre des molécules qui entrent par l'orifice, le gradient de concentration résultant de l'équation (14) :

$$\frac{dn}{dt} = c\pi r^2 D A \tanh A L. \qquad (15)$$

On arrive à la constante expérimentale de vitesse en divisant par c et en multipliant par le nombre des orifices de pores par grain du catalyseur et enfin par le nombre Z des grains présents. Le premier facteur est d'après WHEELER ([9]) : $\theta S_x/\pi r^2\sqrt{2}$, S_x étant la surface extérieure d'un grain. On obtient ainsi

$$k_e = ZS_x \sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta D\theta}{2}} \tanh AL. \qquad (16)$$

Estimons d'abord la valeur du facteur tanh AL. Puisque la fonction tanh se rapproche de l'unité ($x = 1,5$ $\tanh x = 0,90$; $x = 2,5$ $\tanh x = 0,99$), il faut examiner si la valeur la plus petite possible de tanh AL est encore sensiblement différente de l'unité. Nous avons les valeurs numériques suivantes des divers facteurs :

$$k_H = 3,7 \text{ min}^{-1} = 3,7 . 3,5/60 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$$

(3,5 est le volume du liquide dans lequel la réaction a lieu. 3,7 est la plus haute valeur de la constante expérimentale relative à une mVal H^+ à 0,1 °C ; la constante vraie est certainement encore plus grande) ; $\sigma = 0,045$ mval H^+ par gramme de la résine sèche (la plus petite valeur de la charge) ; $\zeta = 0,3$ g/cm^3 (valeur estimée à partir d'une détermination grossière de l'eau absorbée par la résine) ; $\theta \approx 0,7$ (estimé de la même manière) ; $D = 10^{-5}$ cm^2/sec (estimé à partir de valeurs de D de molécules d'environ la même grandeur) ; $L \approx 0,05$ cm (rayon d'un grain de résine gonflé dans l'eau). Avec ces valeurs numériques on obtient tanh $AL \approx 0,75$, ce qui serait encore visiblement différent de l'unité.

Nous avons fait le calcul pour la charge F. Mais la charge E, qui est le plus près de la charge F, contient déjà dix fois plus d'ions hydrogène. Nous avons donc pratiquement toujours tanh AL = 1 et c'est pourquoi il est permis de supprimer ce facteur dans l'équation (16).

En divisant cette équation par le nombre des mval H^+ présentes on arrive à la constante expérimentale par mval H^+ ;

$$\frac{k_e}{m\sigma} = k_{H_e} = \frac{ZS_x\alpha}{m}\sqrt{\frac{k_H D\zeta\theta}{2\sigma}}. \qquad (17)$$

m est la quantité de catalyseur, α est un facteur pour ajuster les unités des deux côtés de l'équation. C'est par cette équation que s'explique la forme hyperbolique des courbes de la figure 2. Pour la mettre à l'épreuve nous avons porté k_{H_e} en diagramme en fonction de $1/\sqrt{\sigma}$. La figure 4 montre que les points se placent en lignes droites, quand la quantité de catalyseur et la température sont constantes. Nous avions espéré que la pente des droites devrait être seulement fonction de la température, sans dépendre de la quantité du catalyseur, parce que

$Z/m = 1/m_g$ est l'inverse de la masse constante d'un grain. Évidemment notre équation n'est pas encore tout à fait complète, et nous allons la modifier à la fin du mémoire Pour le moment, nous constatons que la pente des droites de la figure 4 représente le facteur :

$$G = \alpha \frac{S_x}{m_g} \sqrt{\frac{k_H D \zeta_0}{2}} . \qquad (18)$$

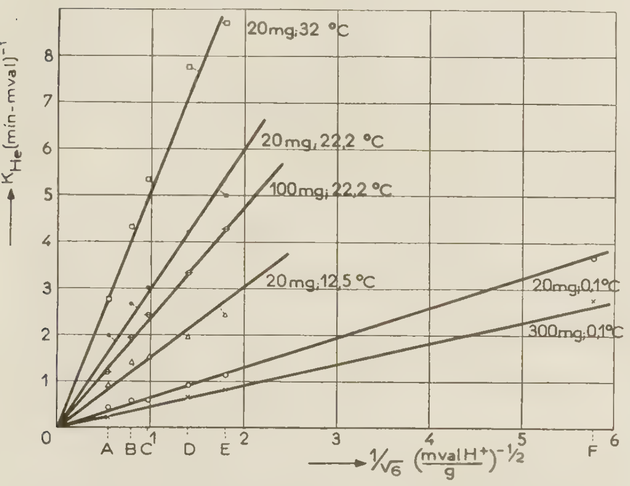


Fig. 4. — Constante expérimentale de vitesse par mval H+ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la charge. Pour chaque courbe, la quantité de catalyseur est constante.

Pour chacune des températures étudiées, nous avons calculé ce facteur d'après la méthode des moindres carrés pour diverses quantités constantes de catalyseur. Nous avons laissé de côté les valeurs appartenant à la charge F, parce qu'elles ne sont pas suffisamment certaines, peut-être à cause de la décomposition homogène, qui est relativement rapide pour cette charge. G devrait dépendre de la température conformément à l'équation d'ARRHENIUS, parce qu'il contient le facteur $\sqrt{k_H D}$, tandis que les autres facteurs sont indépendants de la température. L'énergie d'activation de G est donc la moitié de la somme des énergies vraies d'activation de k_H et de D. Les valeurs de l'énergie d'activation de G ne dépendent plus sensiblement de la quantité du catalyseur (tableau III).

TABLEAU III

m en mg	énergie d'activation du facteur G en Kcal/mol	énergie vraie d'activation de k_H en Kcal/mol
20	10,7	17,1
50	10,6	16,9
100	10,2	16,1
180	9,7	15,1

Nous avons l'équation :

$$D = \frac{kT}{\sigma \pi \eta a} \qquad (19)$$

pour estimer l'énergie d'activation de D à partir de l'énergie d'activation de la viscosité η (k est la constante de BOLTZMANN, a le rayon de la molécule considérée). D'après des tables ([10]) de η nous avons calculé que l'énergie d'activation de D est 4,3 kcal/mole, ce qui nous conduit enfin à l'énergie vraie d'activation de k_H (tableau III). La valeur obtenue pour la plus petite quantité de catalyseur devrait être la plus certaine parce qu'elle est le moins perturbée par les effets de la diffusion entre les grains, que nous allons considérer plus tard. Pour la comparer avec l'énergie d'activation de la réaction homogène nous nous sommes servis des mesures de W. FRAENKEL ([11]).

On en déduit que cette énergie est 17,6 kcal/mole, ce qui s'accorde bien avec notre valeur 17,1 kcal/mole. Nous croyons qu'à côté des droites de la figure 4 ce bon accord est une preuve de la validité de notre calcul.

Diffusion entre les grains.

Les conceptions précédentes ne peuvent expliquer aucun des deux faits suivants : 1. Les plus faibles énergies expérimentales d'activation sont moindres que 10,5 kcal/mole environ (tableau II). 2. k_e n'est pas proportionnel à la quantité du catalyseur (fig. 1a). Nous interprétons ces déviations par des effets de diffusion entre les grains du catalyseur, en supposant que, malgré l'agitation, le mélange dans le vase de réaction n'est pas suffisant. En réalité, tandis que grâce à l'agitation, le liquide bascule, la résine se tient de préférence vers le fond. Si les molécules du diazoacétate d'éthyle ne se transportent pas assez vite de haut en bas pour éviter des différences de concentration, nous devons tenir compte d'un effet analogue à celui que nous venons de traiter pour les pores. Les conditions compliquées ne nous permettent d'exprimer cet effet par une équation qu'en introduisant quelques simplifications relativement grossières. Nous supposons que le transport de haut en bas se poursuit selon les lois de la diffusion et qu'il y a une limite précise, à partie de laquelle la concentration commence à décroître tandis qu'elle est uniforme au-dessus de cette limite. Nous identifions cette limite avec la limite supérieure de la couche de résine. On peut penser que la convection est gênée dans les parties qui contiennent la résine. En désignant par D_t le coefficient de transport, par k_g la constante de vitesse relative à un grain de résine, par n le nombre des grains par cm³, par z la coordonnée verticale ($z = 0$ à la limite supérieure

de la résine) et par c_z la concentration au point z, nous obtenons une expression analogue à l'équation (7) :

$$\frac{d^2c_z}{dz^2} = \frac{nk_g}{D_l} c_z. \tag{20}$$

L'intégration et le traitement ultérieur se font de la même manière. Il en résulte la constante expérimentale :

$$k_e = q\sqrt{nk_g D_l} \tanh h\sqrt{\frac{nk_g}{D_l}}. \tag{21}$$

q est la section transversale de diffusion, h la hauteur de la couche de résine. En introduisant $k_g = k_e/Z$ provenant de l'équation (16) on a enfin :

$$k_e = q\sqrt{nD_lS_x\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta D\theta}{2}}\tanh L\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta}{\theta D}}}$$
$$\tanh h\sqrt{\frac{nS_x}{D_l}\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta D\theta}{2}}\tanh L\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta}{\theta D}}} \tag{22}$$

Pour de petites valeurs de h, c'est-à-dire pour de petites quantités de catalyseur, cette équation est identique à l'équation (16), parce que la fonction tanh est pratiquement égale à son argument pour de petites valeurs de celui-ci et parce que $nqh = Z$. C'est dans cette région que k_e est proportionnel à la quantité du catalyseur. D'autre part k_e ne peut jamais dépasser la valeur :

$$k_e = q\sqrt{nD_lS_x\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta D\theta}{2}}\tanh L\sqrt{\frac{k_H\sigma\zeta}{\theta D}}} \tag{23}$$

parce que la plus haute valeur de tanh est 1. En effet, les expériences de LAUTSCH et ROTHKEGEL (6) font apparaître une valeur limite de k_e en fonction de la quantité de catalyseur.

En supposant que l'énergie d'activation de D_l soit 3 kcal/mole environ, nous pouvons estimer l'énergie expérimentale la plus petite possible d'activation à l'aide de l'équation (23) :

$$1/4.(17{,}1 + 4{,}3) + 1/2.3 \approx 7.$$

Actuellement la plupart des énergies expérimentales d'activation sont trouvées entre 7 et 11 kcal/mole. Nous avons à en excepter seulement la charge F. Mais ces dernières mesures sont moins certaines que les autres parce qu'elles sont troublées par des effets comme la décomposition homogène.

En résumé, nous voyons qu'il est possible d'interpréter tous les résultats des expériences par l'influence de la diffusion, soit la variation des constantes expérimentales de vitesse relatives à une mval $H^+(k_{He})$, soit la variation des énergies expérimentales d'activation. L'énergie vraie d'activation nous semble être toujours constante. Evidemment elle est égale à l'énergie d'activation de la réaction homogène.



Nous remercions vivement M. le Pr. Dr. G.M. SCHWAB pour son aide pendant ce travail, les « Farbenfabriken Bayer Leverkusen » pour la résine échangeuse d'ions; l'un de nous (H.N.) remercie la « Deutsche Forschungsgemeinschaft » pour une bourse qu'elle lui a accordée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. M. SCHWAB et H. ZORN. — *Z. phys. Chem.* 1936, B **32**, 169.
(2) G. DAMKOHLER. — *Der Chemie-Ingenieur* (Eucken-Jakob), vol. III, 1, p. 430, Leipzig 1937.
E. W. THIELE. — *Ind. Engng. Chem.*, 1939, **31**, 916.
J. B. ZELDOWITSCH. — *Acta physicochim. URSS*, 1939, **10**, 583.
C. WAGNER. — *Z. phys. Chem.* 1944, A **133**, 1.
A. WHEELER, Advances in Catalysis III, 250, New-York 1950; Catalysis II, édité par P. H. EMMETT, 105, New-York 1955, Reinhold.
D. W. van KREVELEN. — *Chem. Weekbl.*, 1951, **47**, 427, voir aussi G. M. SCHWAB, H. NOLLER et J. BLOCK, Handbuch der Katalyse, édité par G.-M. SCHWAB, vol. V. Wien sous presse.
(3) Par exemple E. WICKE et W. BROTZ. — *Chem. Ing. Techn.*, 1949, **21**, 219.
E. WICKE. — *Z. Elecktochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 1956, **60**, 774.
G. BOOKHOVEN et W. HOOGSCHAGEN. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 159.
G. RIENÄCKER et G. HORN. — *Z. Elecktrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 1956, **60**, 828.
C. PETERS et R. KRABETZ. — *Z. Elecktrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 1956, **60**, 859.
(4) Voir par exemple *Handbuch der Katalyse*, édité par G.-M. SCHWAB, vol. IV, Wien 1943, Springer.
(5) G. BREDIG et W. FRAENKEL. — *Z. Elecktrochem. angew physik. Chem.*, 1095, **11**, 525.
(6) W. LAUTSCH et W. ROTHKEGEL. — *Z. Naturforsch.* 1951, 6 *b* 365.
(7) O. WARBURG. — *Biochem. Z.*, 1924, **152**, 51.
(8) V. G. HASKELL et L. P. HAMMETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1824.
(9) GRIMMELS. — *Diss. Munchen.*, 1957.
(10) H. NOLLER et A. HÄSSLER. — *Z. phys. Chem. N. F.*, sous presse.
(11) A. WHEELER. — *Catalysis II*, édité par P. H. EMMETT, 124, New-York 1955, Reinhold.
(12) F. KOHLRAUSCH. — *Praktische Physik.*, p. 899, Leipzig, Berlin 1935.
(13) W. FRAENKEL. — *Z. phys. Chem.*, 1907, **60**, 202.

COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION DES IONS DANS LES RÉSINES ET LES GELS

par A. O. JAKUBOVIC, G. J. HILLS et J.A. KITCHENER

[*Imperial College, London*]

SOMMAIRE

On a déterminé les coefficients d'autodiffusion d'ions sodium et césium à 25° C dans des résines phénol-formol sulfonées présentant différentes possibilités et différents degrés de gonflement. Les coefficients de diffusion dépendent surtout du gonflement des résines. Cependant, même lorsqu'on tient compte de ce fait, les coefficients sont nettement inférieurs à ceux obtenus en solution aqueuse. Ils présentent également un maximum prononcé pour les fortes teneurs en eau. On attribue ces deux facteurs inhabituels aux conséquences de la « migration superficielle » des ions le long du squelette du polymère chargé.

Plusieurs auteurs ([1, 2]) travaillant avec des polyélectrolytes réticulés et des résines échangeuses d'ions ont récemment étudié les coefficients d'autodiffusion, D*, des ions compensateurs dans des résines ou en phase gélifiée. La signification théorique des valeurs particulières de D* est limitée car il n'a pas été possible de discriminer la part due à chacun des facteurs déterminants. Pour la plus grande partie de cette étude on a utilisé des substances sous forme soit de membranes, soit de grains sphériques. Comme ces deux méthodes impliquent le contact avec une solution d'électrolyte externe, elles présentent l'inconvénient suivant : la concentration ionique interne et le gonflement du gel ne peuvent être changés sans l'introduction d'électrolyte diffusible ou la transformation chimique de la structure du produit. Si, d'autre part, on étudie la résine ou le gel sans solution externe, on peut obtenir des variations importantes de composition interne sans qu'il y ait changement de la structure du squelette.

Une étude analogue de D* dans l'acide polyméthacrylique réticulé a déjà été faite et on a précisé le nombre de facteurs interdépendants influant sur les mobilités ioniques dans les résines et les gels ([2]). Etant donné qu'il est possible d'obtenir une gamme plus étendue d'ions compensateurs dans les résines sulfoniques et étant donné leur plus grande importance pratique, on a fait une étude semblable sur les résines phénol-formol sulfonées. On y a déterminé la conductivité électrique, le transport électroosmotique et les coefficients d'autodiffusion des ions; on indique ci-après les résultats des études sur l'autodiffusion.

On a utilisé des gels phénol-formol sulfonés de différents pouvoirs échangeurs, et chaque échantillon a été étudié dans un large intervalle de teneur en eau. On a déterminé les coefficients d'autodiffusion en mesurant la vitesse de diffusion d'ions compensateurs sodium et césium radioactifs le long de bâtonnets cylindriques de la résine, laquelle était sous forme cationique correspondante. On connaissait la composition de chaque bâtonnet de façon précise, et on a noté l'influence sur D* du gonflement de la résine et de sa concentration ionique interne.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des résines.

On a préparé des bâtonnets cylindriques de résine par chauffage en tubes scellés à 85 °C de l'acide phénol-monosulfonique avec du formol, de l'acide sulfurique et de l'eau. En faisant varier les proportions de réactifs, les solvants et les durées de chauffage, on a pu obtenir des gels stables et reproductibles ayant des pouvoirs échangeurs d'ions allant de 1 à 3 milliéquivalents par gramme de résine sèche et contenant en poids 60 à 90 % d'eau lorsqu'ils étaient entièrement gonflés. Pendant la réaction on perd par hydrolyse quelques radicaux sulfoniques qui sont remplacés par des radicaux tels que — CH_2OH, ou par des ponts tels que — CH_2 —. On trouvera dans le tableau suivant les caractéristiques des trois résines utilisées dans cette étude.

Quoique la structure précise de ces résines soit incertaine, on peut estimer que dans la résine A il y a en gros deux noyaux phénoliques sur cinq ayant des radicaux sulfoniques, alors que dans la résine C seul un noyau sur six est sulfoné. Les résines entièrement gonflées contenaient 30 à 40 molécules d'eau par noyau phénolique.

Les bâtonnets préparés avaient environ 20 cm de long et 4 mm de diamètre. On les a d'abord épuisés par l'eau pour éliminer les substances n'ayant pas réagi, puis amenés sous la forme sodium ou césium par contacts répétés avec une solution 1 N de chlorure de sodium ou de césium. Enfin, on a lavé chaque bâtonnet jusqu'à élimination complète du chlorure; de cette façon, on s'est assuré que tous les radicaux sulfonés se trouvaient sous forme de sels (mais que ce n'était le cas pour aucun des radicaux phénoliques), et que la concentration en électrolyte diffusible interne était négligeable. Avant emploi, on a coupé une petite longueur de chaque bâtonnet afin de déterminer le pouvoir échangeur d'ions et la teneur en eau par des méthodes classiques.

Résine	Eléments du mélange (pourcentage molaire)				Durée de chauffage (heures)	Pouvoir échangeur (M. équiv. par g. rés. sèche)	Gonflement dans l'eau (pourcentage eau en poids)
	PSA	H_2SO_4	CH_2O	H_2O			
A	1	0,61	1,58	23,6	5	2,64	82
B	1	0,61	2,06	25,2	8	2,22	81
C	1	0,61	2,06	24,7	60	1,42	83

Détermination des coefficients de diffusion.

On a coupé une longueur de bâtonnet, mesurée avec précision, de 3 à 4 cm et on l'a placée dans un petit tube bouché qu'on a immergé dans un thermostat à $25 \pm 0{,}02$ °C. Une heure après on a placé à l'extrémité supérieure du bâtonnet une petite gouttelette (environ 100 μg) d'une solution contenant du sodium 22 ou du césium 137, d'activité spécifique élevée. Après une durée bien déterminée (8 à 48 heures) on a coupé le bâtonnet en lamelles de 2,5 à 4 mm d'épaisseur au moyen d'un microtome spécial à lame très fine. Le bâtonnet restait entièrement enfermé durant la coupe et maintenu sous pression constante contre une butée.

On a déterminé la teneur relative de chaque lamelle en radiotraceur après épuisement pendant 24 heures dans 12 ml d'une solution 1 N de chlorure de sodium inactif en transférant 10 ml de l'extrait dans un compteur pour « liquide » utilisant l'alcool comme extincteur, maintenu dans un thermostat à air. La précision de cette mesure était de $\pm$ 0,5 %. Le reste du bâtonnet initial a ensuite été lentement déshydraté dans un humidistat. On a déterminé son poids et sa longueur à chaque stade. De temps en temps, au cours de cette déshydratation, on a fait des prélèvements en vue de mesures supplémentaires de D*. La composition de chaque lamelle, partiellement déshydratée, était déterminée par les mesures analytiques mentionnées; la densité était déterminée par observation du volume de paraffine à bas point d'ébullition déplacé dans une microburette.

Évaluation de D*.

La solution de la loi de Fick appliquée à la diffusion spontanée d'un isotope le long d'un cylindre semi-infini est donnée par :

$$c = \frac{S}{(\pi D^* t)^{1/2}} \exp \left[\frac{-x^2}{4Dt}\right]$$

où c est la concentration en isotope à une distance x du plan dans lequel la quantité totale de substance diffusée S était initialement localisée, t est le temps écoulé depuis le moment où l'élément marqué a été ajouté, et D* est le coefficient d'autodiffusion des isotopes.

La quantité d'élément marqué contenue dans une seule lamelle, limitée par les plans x_1, x_2 correspond à $\int_{x_1}^{x_2} c dx$. La fraction globale, f, de la quantité totale du radiotraceur (S) contenue dans toutes les lamelles comprises entre l'extrémité et le plan x, est donnée par :

$$f = \frac{1}{(\pi D^* t)^{1/2}} \int_0^x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp(-z^2) dz \qquad (2)$$

où $z = \frac{x}{2}(D^*t)^{\frac{1}{2}}$. Cette fraction est mathématiquement de même forme que l'intégrale de probabilité normale, dont on possède les tables, à savoir :

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^y \exp(-z^2) dz$$

D'où, d'après les tables, on peut trouver la valeur de y, pour laquelle $\text{erf}(y) = f$ et l'identifier avec $\frac{x}{2}(Dt)^{\frac{1}{2}}$. La courbe des valeurs de y en fonction des valeurs correspondantes de x, en centimètres, est une ligne droite dont la pente est $\frac{1}{2}(D^*t)^{\frac{1}{2}}$. Donc puisque t est connu, D* peut-être calculé en cm² sec^{-1}.

[Dans les précédentes applications de l'équation (1) sur ce sujet ([2]), on a pris les valeurs moyennes de c et de x pour chaque lamelle et l'équation (1) a été utilisée directement. A condition que l'on prenne plus de dix lamelles, l'erreur systématique sur D* est une erreur par excès et reste inférieure à 1 %, mais si l'on prend moins de lamelles, il faut employer la formule intégrale (2).]

Résultats.

Les résultats obtenus pour D* (en $cm^2.sec^{-1}$) avec les résines A, B et C sont indiqués dans le tableau ci-dessous, dans lequel les lignes successives correspondent à la dessiccation progressive de la résine. La composition de la résine à chaque stade est exprimée par w_0 qui est le poids en grammes de matière organique contenue dans 1 cm^3 de la résine, ainsi que par m_i qui représente la molalité interne nominale des ions compensateurs. Ces paramètres tiennent bien compte du rôle des effets d'obstruction et des effets inter-ioniques dans la détermination de D*.

83 % d'eau et tous les emplacements d'échange étaient facilement accessibles par Na^+ ou Cs^+; c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'action filtrante. L'obstruction par le squelette cause un allongement (« tortuosité ») effectif des voies de diffusion et par conséquent conduit à des valeurs de D* plus faibles.

L'effet d'obstruction du squelette organique a été étudié par MEARES ([3]). En admettant que le squelette est approximativement un réseau rigide tridimensionnel, il en a déduit une expression établissant un rapport entre la diminution de la mobilité ionique, u, et la fraction en volume du milieu occupé par le réseau du polymère, v_p, à savoir :

$$\left(\frac{u_{\text{résine}}}{u_{\text{aq.}}}\right)_{ct,\,\eta} = \left(\frac{1 - v_p}{1 + v_p}\right)^2 \qquad (3)$$

La variation de D^*_{Na} et D^*_{Cs} en fonction de v_p d'après l'équation (3) est indiquée fig. 1 et 2 et comparée aux résultats expérimentaux. La courbe théorique a été calculée en supposant que :

$$D^* \rightarrow (RT/F)u_\infty = D^*_\infty \text{ qand } v_p \rightarrow 0,$$

Forme Sodium

	w_0	m_i	$D^* \times 10^6$
	0,125	0,584	3,19
	0,140	0,673	3,27
	0,155	0,768	3,53
Résine A	0,179	0,936	3,25
	0,197	1,075	3,32
	0,227	1,308	3,01
	0,271	1,683	2,60
	0,308	2,049	(2,4)
	0,117	0,297	2,58
	0,131	0,336	3,11
	0,151	0,389	2,92
	0,157	0,410	2,94
	0,164	0,431	3,15
	0,179	0,476	3,10
Résine C	0,204	0,555	3,15
	0,205	0,558	3,13
	0,229	0,641	3,07
	0,239	0,673	3,20
	0,266	0,778	2,98
	0,285	0,852	3,05
	0,326	1,028	2,76
	0,398	1,403	1,85

Forme Césium

	w_0	m_i	$D^* \times 10^6$
	0,143	0,655	4,39
	0,164	0,765	4,25
	0,184	0,875	4,19
Résine A	0,218	1,077	(4,3)
	0,255	1,312	3,61
	0,343	1,99	3,16
	0,464	3,26	1,46
	0,151	0,583	3,85
	0,170	0,678	4,43
	0,203	0,842	4,23
Résine B	0,256	1,127	3,80
	0,328	1,599	(3,6)
	0,144	0,350	3,51
	0,165	0,410	3,95
	0,190	0,490	4,29
Résine C	0,217	0,577	4,22
	0,266	0,760	3,92
	0,328	1,031	3,34
	0,538	2,44	0,85

DISCUSSION

Les mobilités des ions obtenues à partir des coefficients de diffusion spontanée sont considérablement plus faibles dans les résines et les gels que dans les solutions aqueuses; ceci est dû principalement à l'obstruction au mouvement offerte par le squelette de la résine. Les résines étudiées contenaient 33 à

(u_∞ étant la mobilité ionique pour une dilution infinie dans l'eau), et que v_p (ou V_R de DESPIC et HILLS ([2])] peut être pris égal à w_o sans invalider la discussion qui suit.

La comparaison révèle deux différences importantes entre la théorie et l'expérience :

a) les valeurs expérimentales sont considérablement plus faibles que les valeurs théoriques;

b) dans l'intervalle $0 < v_p < 0,2$, D* *augmente*

lorsque v_p augmente, alors que l'équation (3) exige l'inverse.

L'équation (3) ne représente les résultats expérimentaux que dans un seul cas : dans la région où v_p est élevé ($> 0{,}4$) le facteur $\frac{(1 - v_p)^2}{(1 + v_p)^2}$ exprime d'une façon à peu près exacte la variation de D* en fonction de v_p. Ceci ne prouve pas que l'équation (3) soit la représentation la plus satisfaisante du facteur de « tortuosité ». Le modèle sur lequel elle est basée n'est pas voisin de la structure admise pour les résines et gels échangeurs d'ions, mais il est clair que sa forme est bonne, et l'emploi

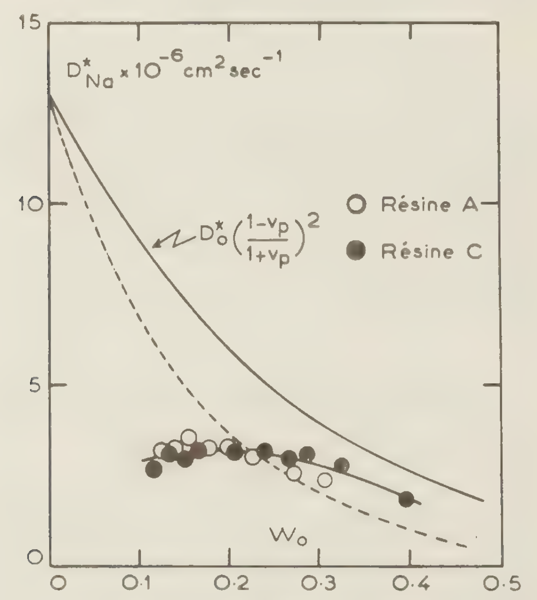


Fig. 1. — Variation du coefficient de diffusion spontanée des ions sodium (D^*_{Na}) en fonction de la teneur en squelette organique du gel, comparée avec celle prédite par l'équation (3).

d'autres relations empiriques ([2c]) entre u et v_p mènerait à des différences semblables. On peut donc supposer que le facteur de tortuosité *par seconde* est correctement représenté par cette expression, et il est nécessaire d'envisager d'autres facteurs pour tenir compte des désaccords subsistants.

A première vue, le désaccord (*a*) paraît être en contradiction avec les résultats obtenus par Mears ([3b]) qui a montré que les expressions du type indiqué donnent une interprétation raisonnablement bonne des mesures de conductance faites par Despic et Hills sur des gels de polyméthacrylate. En fait, cette conclusion est cependant inexacte; la conductance observée dans ces systèmes est plus élevée d'environ 50 à 100 % que la conductance ionique intrinsèque à cause de l'écoulement électro-osmotique à travers les pores de la résine. L'écart des valeurs de D* s'applique par conséquent à la fois aux résines polyméthacryliques et phénolsulfoniques. Ceci a été

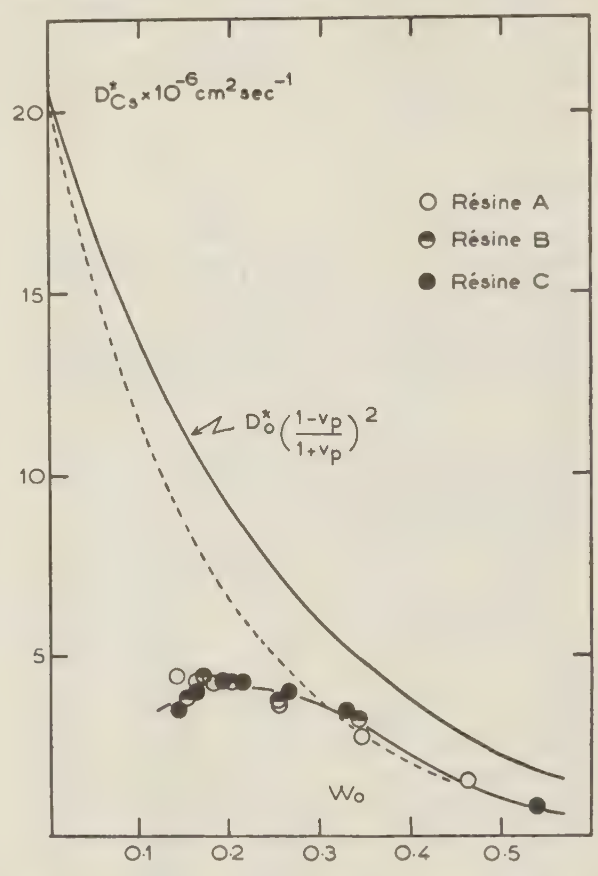


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion spontanée des ions césium (D^*_{Cs}) en fonction de la teneur en squelette organique du gel, comparée avec celle prédite par l'équation (3).

confirmé expérimentalement par Despic et Hills ([2c]) dont les résultats montrent également des signes de désaccord (*b*).

Deux facteurs importants ont été négligés dans la discussion simplifiée exposée ci-dessus. Ce sont l'influence des effets inter-ioniques sur la mobilité, et la possibilité d'une viscosité effective anormale du milieu dans les pores du gel. On sait que les effets inter-ioniques dans les polyélectrolytes ne sont pas éliminés par extrapolation à dilution infinie, puisque la dilution ne sépare pas les emplacements ioniques une fois que les chaînes du polymère ont été écartées. Il semble possible que les effets inter-ioniques puissent expliquer les différences entre les valeurs observées et calculées de D* à des v_p élevés, mais la *divergence* des deux courbes lorsque v_p décroît ne pour-

rait pas être expliquée par une corrélation normale quelconque entre la mobilité et la concentration ionique. Toutes les théories courantes relatives à l'influence des effets inter-ioniques sur la mobilité dans les solutions ordinaires font mention d'une diminution régulière de la mobilité avec l'augmentation de la force ionique. Par exemple, la courbe en pointillée de la figure 1 représente D* en fonction de v_p pour la résine c suivant l'équation de ONSAGER ([4]) et l'équation (3), la distance minimum entre les ions étant fixée pour donner le meilleur arrangement.

L'influence de la molalité ionique interne nominale m_i sur les coefficients d'autodiffusion est faible. Il n'est pas possible de séparer entièrement l'influence de v_p et de m_i par une analyse empirique des résultats, mais il est évident que v_p est le paramètre le plus important pour la détermination de D*. Par exemple, les résultats obtenus pour les trois résines, portés en fonction de v_p (fig. 1) tombent pratiquement sur une même courbe, bien que la résine A contienne deux fois plus de groupes sulfoniques que la résine C. En conséquence, sur un graphique représentant D* en fonction de m_i, les résultats pour les différentes résines se trouvent sur des courbes différentes; il en est de même si l'effet d'obstruction est à peu près éliminé en portant $D^* \frac{(1 + v_p)^2}{(1 - v_p)^2}$ en fonction de m_i. Il est donc évident que m_i n'est pas un paramètre de première importance dans le problème étudié. Cela ne veut pas dire, naturellement, que les effets inter-ioniques soient sans importance dans ce système, mais plutôt que, s'ils existent, ils ne dépendent pas de la force ionique nominale comme c'est le cas pour des solutions d'électrolytes micromoléculaires.

Ces résines étant, en fait, des gels de polyélectrolytes réticulés, les théories courantes sur l'influence de l'interaction ionique sur la mobilité ne sont pas valables. Il a été largement prouvé que dans de tels systèmes les ions compensateurs sont cantonnés par effets électrostatiques au voisinage des chaînes du polyélectrolyte. Ceci est indiqué, par exemple, par les faibles coefficients d'activité de solutions diluées de polyélectrolyte ([6]) et aussi par les expériences de transport ([5]). Par contre, il y a peu de preuves d'une association entre paire d'ions, tout au moins avec des ions compensateurs monovalents. Les résultats actuels s'opposent à toute hypothèse d'association ionique car la diminution de D* est contraire au processus de dissociation normale quand la concentration interne diminue.

Le dernier des facteurs classiques à prendre en considération est l'influence possible du réseau de la résine sur la viscosité effective de la solution dans les pores. De tels effets, soit stériques, soit électrostatiques, seraient d'autant plus importants que la concentration du polymère serait plus élevée, et par conséquent ne peuvent pas être à l'origine de la diminution de D* quand v_p décroît.

Il est donc nécessaire de faire entrer en ligne de compte quelque autre facteur pour expliquer le maximum de D* en fonction de v_p; on propose l'interprétation suivante.

Les résines employées dans ces expériences avaient un faible degré de réticulation; la valeur de cette réticulation n'est pas connue d'une façon précise, mais par analogie avec d'autres résines échangeuses d'ions, elle semble être de l'ordre de 5 %.

D'après un calcul approximatif à l'aide d'un modèle, on estime que la distance moyenne entre chaines voisines est de l'ordre de 10^2Å. Des calculs théoriques ([7]) ayant montré que le potentiel électrique près d'un ion de polyélectrolyte à longue chaine varie fortement entre 10 et 100 Å, il s'ensuit qu'une double couche électrique diffuse s'établit dans cette région. Par conséquent, les ions compensateurs ne sont pas répartis uniformément dans l'eau entre les chaînes du polymère, mais sont localisés autour des axes des chaînes.

Ce facteur doit réduire la mobilité macroscopique des ions compensateurs en diminuant de deux façons leur liberté de mouvement dans le milieu :

1° la possibilité pour les ions de passer d'une chaîne à l'autre dans le sens de la diffusion doit diminuer au fur et à mesure qu'augmente la distance entre chaînes;

2° leur possibilité de passer d'un segment à un autre quand les chaînes elles-mêmes se déroulent et que les champs des charges fixées sur les segments voisins se superposent moins. Ceci rend compte de la faible valeur de D* pour un v_p faible. Le processus de diffusion restreinte dans la région de la double couche électrique d'un polyélectrolyte peut être appelé « diffusion en chaînes ».

On n'a pas établi théoriquement la répartition des ions compensateurs à l'intérieur d'un « pore » du gel; elle dépendra de facteurs tels que la densité de la charge le long des chaînes, le degré de flexion et de réticulation et la présence ou l'absence d'électrolyte diffusible interne. Cependant, d'après les calculs faits pour des polyélectrolytes non réticulés, il semble qu'il y ait superposition importante des champs électriques des chaines voisines (VERWEY et OVERBEEK ([8]) ont fait une étude quantitative du problème correspondant de la superposition des champs de deux plans parallèles chargés.)

La superposition des champs devient plus prononcée lorsque le gel se contracte par séchage progressif; le potentiel au centre de chaque « pore » augmente, et les ions peuvent passer plus facilement *à travers le pore* et peut-être également d'un segment à l'autre. La transition de la « diffusion en chaines » en « dif-

fusion en volume » pourrait, par conséquent, expliquer que D* croît jusqu'au maximum lorsque v_p croît, et que l'effet d'obstruction discuté ci-dessus devient prédominant aux valeurs élevées de v_p.

Évidemment, pour vérifier l'hypothèse proposée, d'autres études expérimentales seront nécessaires, ainsi que des calculs théoriques de la répartition des ions compensateurs dans un réseau de polyélectrolyte.

***

Nous tenons à remercier la Société Permutit Ltd, de Londres, pour la bourse d'études qu'elle a attribuée à l'un de nous (A.O.J.), et le Dr. T.R.E. Kressman pour la discussion très utile que nous avons eue avec lui au sujet des méthodes de préparation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) (*a*) Boyd et Soldano. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6091.
(*b*) Soldano et Boyd. — *Ibid.*, 1953, **75**, 6099, 6107.
(*c*) Spiegler et Coryell. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 687.
(*d*) Boyd, Soldano et Bonner. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 456.
(*e*) Tetenbaum et Gregor. — *Ibid.*, 1954, **58**, 1156.
(*f*) Holm. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1132.
(*g*) Sugai et Furuichi. — *Ibid.*, 1955, **23**, 1181.
(*h*) Cordier. — *Thèses*, Université de Montpellier, 1955.
(*i*) Richmond et Thomas. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 237.
(2) (*a*) Despic et Hills — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1260.
(*b*) *Discussion Faraday Soc.*, 1956, **21**, 150.
(*c*) *Trans. Faraday Soc.*, 1957, sous presse.
(3) (*a*) Mackie et Meares. — *Proc. Roy. Soc.* (A), 1955, **232**, 499, 510.
(*b*) Meares. — *J. Polym. Sci.*, 1956, **20**, 507.
(4) Cf. Robinson et Stokes. — *Electrolytes Solutions* (Butteworths, Londres), 1955, p. 236.
(5) Kern. — *Makromol. Chem.*, 1948, **2**, 279.
(6) e. g. Huizenga, Grieger et Wall. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2636.
(7) e. g. Alfrey, Berg et Morawetz. — *J. Polymer. Sci.*, 1951, **7**, 543.
(8) Verwey et Overbeek. — *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier Publishing Co., Amsterdam) 1948.

CINÉTIQUE DES ECHANGES D'ION

par G. DICKEL et H. GRIMMEISS

[*Institut de Chimie-Physique de l'Université de Munich.*]

SOMMAIRE

La vitesse d'échange ionique d'une résine polystyrol-sulfonique a été étudiée. Le coefficient de diffusion interne pour l'échange cation alcalin-hydrogène a été calculé à partir des résultats obtenus. .

Introduction.

Nous avons décrit, dans une note précédente (1), une méthode de mesure de la vitesse d'échange ionique. Cette méthode est basée sur le fait que la conductivité de la phase liquide varie pendant le processus d'échange; au moyen d'un pont de Wheastone, on suit à chaque instant l'allure du phénomène. Dans ces recherches, nous nous étions limités à l'étude des vitesses faibles, étant donné la difficulté d'équilibrer le pont assez rapidement.

Nous avons depuis utilisé un enregistreur pour suivre la variation de la conductivité; les échanges rapides peuvent ainsi être étudiés. Il est, en outre, possible d'obtenir une précision élevée dans la mesure de ces vitesses.

Cinétique de l'échange ionique.

Les résultats expérimentaux de Boyd (2) ont mis en évidence deux processus régissant la vitesse d'échange :

1° pour des solutions 0,1 M en électrolyte total, ou de concentration supérieure, la vitesse est contrôlée par la diffusion « dans et à travers » les particules adsorbantes;

2° pour des solutions 0,003 M, ou de concentration inférieure, la vitesse est limitée par une diffusion à travers un film liquide à la surface de la particule.

Boyd, pour mesurer ces vitesses, utilisait un dispositif à couche peu épaisse. Il est important de noter que, dans ce travail expérimental, les radioisotopes étaient utilisés pour les mesures et que l'ion déplacé était toujours un « microcomposant ». Nous avons au contraire, toujours utilisé dans nos recherches une teneur élevée des constituants (macro-composant).

Nous avons montré, dans une note précédente, que l'équation de Boyd pour la diffusion film ne convenait pas pour décrire le mécanisme d'échange dans le cas des macro-concentrations et nous avons établi (1) une équation qui est en meilleur accord avec tous les résultats expérimentaux.

Dans la présente communication, nous avons voulu préciser le domaine exact où la diffusion particulaire est le processus directeur, et calculer, à partir des vitesses mesurées, le coefficient de diffusion interne pour l'échange entre l'ion hydrogène et les différents cations alcalins.

Produits étudiés et techniques.

La résine échangeuse d'ion polystyrol Levatit S 100 a été utilisée. Les particules sphériques étaient séparées par tamisage à sec en deux lots et les rayons particulaires moyens calculés comme étant la moyenne arithmétique des trous des tamis.

La résine était placée dans une colonne en verre et transformée en la forme hydrogénée par passage d'un grand excès d'une solution 2 M de chlorure du cation désiré.

Au début de l'expérience, la solution renfermant le cation échangeable était introduite dans une cellule de conductivité, maintenue à température constante (± 0,1 °C). La solution était agitée énergiquement et l'échangeur rapidement ajouté. En même temps, la marche de la réaction d'échange était indiquée par l'enregistreur.

Les premières expériences ont été effectuées sur des solutions 0,005 M en ion Na^+ ou H^+, afin de confirmer l'équation de diffusion film donnée précé-

demment [1]:

$$f(N_{Na^+}) = -aD_{Na^+}\sqrt{K}t$$

et

$$f(N_{H^+}) = -(aD_{H^+}/\sqrt{K})t$$

où N représente respectivement la fraction molaire de Na^+ et de H^+ dans la résine, D_{H^+} et D_{Na^+} les constantes de diffusion film. a est donné par l'équation $a = 2\ OW/Vl$ (W = poids de l'échangeur, O surface de l'échangeur, V = volume de la phase liquide, l = épaisseur du film).

Pour étudier l'allure de la réaction dans les deux sens $HR + Na^+ \rightleftharpoons NaR + H^+$, nous avons utilisé des quantités équivalentes des deux cations et mettons en présence, soit la résine sodique et la solution chlorhydrique, soit la résine hydrogène et la solution sodique. Dans les deux cas, le même état d'équilibre était atteint. Les représentations de $f(N_{Na^+})$ et de $f(N_{H^+})$ en fonction du temps conduisent à une droite. Les valeurs de D_{Na^+}/D_{H^+} et de l'épaisseur du film calculées comme nous l'avons déjà indiqué, sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Valeurs de D_{Na^+}/D_{H^+} et de l'épaisseur du film.

Température	5°	25°	50°
D_{Na^+}/D_{H^+}	0,507	0,501	0,493
....		$3{,}16 . 10^{-4}$	

On note seulement une faible variation du rapport des coefficients de diffusion film et la valeur trouvée pour l'épaisseur du film est en bon accord avec celle de Boyd [2].

Remarquons que le rapport D_{Na^+}/D_{H^+} ne représente pas les véritables constantes de diffusion des ions Na^+ et H^+ tirées de la loi de Fick, mais une valeur

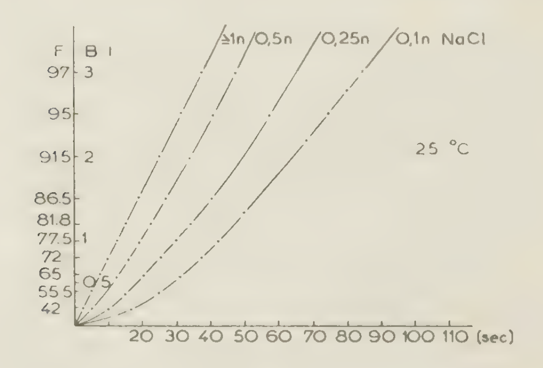


Fig. 1.

apparente, produite par un champ électrique, comme celà a été indiqué par Schlogl et Helfferich [3].

Des recherches ultérieures sur des solutions 0,05 N conduisent à des écarts par rapport à notre courbe théorique. Dans ce cas, la diffusion film n'est pas le processus régissant la vitesse du phénomène.

D'autres expériences ont été effectuées avec des solutions 0,1 N et de concentrations plus élevées pour étudier la diffusion particulaire; pour le calcul des vitesses, l'équation de Boyd était alors utilisée :

$$F = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{D^i\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right)$$

où Q est la quantité totale de la substance adsorbée par particule au temps t, Q_∞ la quantité totale à l'équilibre et D^i, le coefficient de diffusion interne.

Plus commodément, on utilisait la représentation graphique de (Bt, t) en fonction de (F, t), où $B = D^i\pi^2/r_0^2$. Les résultats de nos expériences sur des solutions de différentes concentrations en chlorure de sodium sont données figure 1. Dans la figure 2 sont rassemblés les résultats portant sur les différents cations alcalins. Toutes nos mesures sont en plein accord avec l'équation de diffusion particulaire, pour des concentrations supérieures à 1 M.

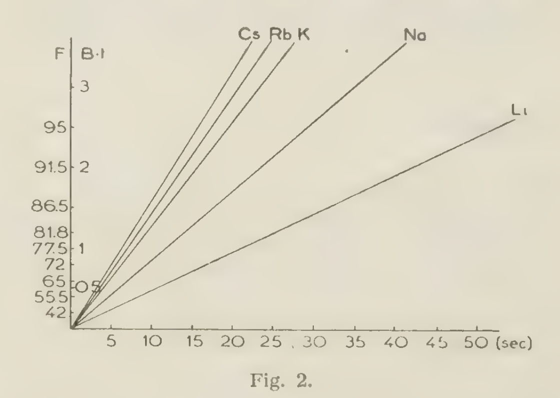


Fig. 2.

Discussion.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre :

1° que toutes les valeurs observées de Bt ne se placent sur une droite que pour des concentrations égales ou supérieures à 1N;

2° que tous les points obtenus pour ces concentrations se trouvent sur la *même* droite.

Ce dernier fait est en accord avec la théorie qui prévoit que la vitesse d'échange est indépendante de la concentration de la solution, si la diffusion particulaire est le processus directeur. Ces recherches

montrent que la vitesse n'est contrôlée par la diffusion « dans et à travers » la particule adsorbante que pour des concentrations égales ou supérieures à 1N.

En contradiction avec nos résultats, BOYD supposait que la diffusion particulaire était déjà le processus directeur pour des concentrations 0,1 N. Il semble improbable que les propriétés des échangeurs soient ainsi différentes et nous pensons que la méthode de la « couche peu profonde » ne donne pas de résultats exacts quand la vitesse de l'échange devient plus rapide.

Les valeurs calculées de D^i pour différentes tailles de particules sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Coefficients de diffusion des divers cations alcalins.

Système	T° C	$D^i.10^{-6}$ 0,4 — 0,5	0,7 — 0,75
RH + Li^+	25°	9,8	9,8
RH + Na^+	25°	17,7	17,8
RH + Na^+	40°	25,45	25,7
RH + K^+	25°	26,9	27,0
RH + Rb^+	25°	30,0	30,0
RH + Cs^+	25°	33,0	33,5

Nous voyons que, conformément à la théorie, les valeurs de D^i sont indépendantes de la taille particulaire. Mais il est surprenant que toutes ces valeurs soient du même ordre que ou même supérieures à celles obtenues avec les solutions aqueuses. On doit noter qu'on ne mesure pas ici les véritables coefficients de diffusion des cations alcalins, mais les constantes d'interdiffusion du cation alcalin et de l'ion hydrogène.

Les valeurs obtenues sont environ quatre fois plus élevées que celles données par BOYD. La figure 1 montre que, pour des solutions 0,1 N, la pente, et par conséquent D^i, est bien plus faible que pour la solution 1,0 N, et les valeurs de BOYD sont toutes rapportées à cette dernière concentration. Ce fait est en accord avec d'autres observations [4] selon lesquelles le coefficient de self diffusion augmente avec la concentration de la solution. Il est possible également que l'échangeur polystyrol ait, dans une certaine mesure, une constante de diffusion supérieure à celle d'une résine phénol-formaldéhyde, comme celle utilisée par BOYD. Mais la raison principale de ces divergence est peut-être due au fait que le cation dont on suit l'adsorption est pris à une concentration bien inférieure (« microcomposant ») que le cation qui doit être déplacé de l'échangeur. Les conditions étaient au moins les mêmes pour le cation microcomposant que pour la diffusion film. La vitesse d'écoulement a, par suite, une grande action sur la vitesse d'adsorption et le coefficient de diffusion interne varie de 100 % environ. A partir des variations de D^i avec la température, nous avons calculé une énergie d'activation d'environ 5 cal.mol^{-1}, en accord avec les résultats d'autres auteurs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. DICKEL et A. MEYER. — *Z. Elecktrochem. Ber. Bunsenges*, 1953, 57, 901.
G. DICKEL et L. V. NIECIECKI. — *Ibid.*, 1955, 59, 913
(2) G. E. BOYD, A. W. ADAMSON et L. S. MUERY Jr. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2836.
(3) R. SCHLÖGL et F. HELFFERICH. — *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 5.
(4) R. SCHLÖGL. — *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.*, 1952, 56, 947.
M. TETENBAUM et H. S. GREGOR. — *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 1156.
D. RICHMAN et H. C. THOMAS. — *Ibid.*, 1956, 60, 237.
G. MANECKE. — *Z. Physik. Chem.*, 1952, 201, 153.

DISCUSSION

R. Schlögl. — De la variation de la conductivité au cours du temps, après introduction de l'échangeur en grains, vous concluez à la poursuite de l'échange ionique. Du fait de la différence de conductibilité de l'électrolyte et de la résine échangeuse, on doit prévoir que les lignes de champ soient compliquées et, par suite, que la valeur moyenne de la conductivité effective du mélange soit aussi une fonction compliquée des conductivités individuelles. J'aimerais en conséquence vous demander comment vous parvenez à avoir une indication sur le degré de transformation.

Vous donnez, de plus, des valeurs très précises pour les coefficients de diffusion respectifs des deux ions, où vous ne considérez que le terme de diffusion dans les équations relatives au mouvement des ions, mais pas la participation du champ électrique(dans ce cas du potentiel de diffusion). Or, la contribution du champ électrique n'est en rien un terme correctif — comme on peut le montrer par une estimation (*J. Chem. Phys.* (1957) 5) et son influence est notable pour des ions de mobilité différente. En particulier pour l'échange de protons avec d'autres cations, cette influence doit être importante.

G. Dickel. — La relation entre la conductivité et la concentration a été trouvée empiriquement; elle est pratiquement linéaire.

F. Helfferich. — Il serait très intéressant de comparer vos résultats expérimentaux à nos calculs. En particulier dans le cas de l'échange de Na^+ et H^+ d'après l'équation de Nernst-Planck qui considère l'influence de potentiel de diffusion, il y a modification du coefficient de diffusion « réciproque » pendant l'essai dans le temps et dans l'espace relativement peut-être au facteur *f*, tandis que la théorie développée pour l'échange isotopique suppose sa constance. Il en va de même pour la diffusion à travers le film, où les équations de Nernst-Planck conduisent de même à des résultats très notablement différents de ceux de ADAMSON et GROSSMANN (SCHLÖGL et HELFFERICH, *J. Chem. Phys.*, 1957). D'ailleurs les résultats obtenus avec nos équations s'accordent quali-

tativement mieux avec les résultats publiés (par vous ou par eux?) que le traitement de ADAMSON et GROSSMANN.

Je voudrais signaler qu'on peut prévoir théoriquement de façon simple si le stade déterminant la vitesse est la diffusion à travers le film ou le gel. On a les relations suivantes :

$$\frac{D_1 r C}{X S D_s} \ll 0,1 \quad \text{et} \quad \frac{D_1 r C}{X \delta D_s} \gg 0,1$$

Diffusion à travers le film — *Diffusion à travers le gel*

D_l = coefficient de diffusion en solution

D_s = coefficient de diffusion dans l'échangeur

C = concentrations en solution

X = concentration des ions dans le solide

r = rayon de l'échangeur

δ = épaisseur du film

Ainsi il fait faire intervenir non seulement la concentration de la solution, mais aussi la concentration des ions dans le solide, la grosseur des grains et le rapport des coefficients de diffusion. L'application de cette formule aux conditions expérimentales de BOYD montre qu'on a alors affaire vraiment à de la diffusion dans le gel pur.

G. Dickel. — Dans nos mesures de diffusion à travers le film, nous avons établi que le rapport des coefficients de diffusion se modifie effectivement, ce qui est en accord avec votre remarque. Ce fait n'a pu être établi que qualitativement et nous ne pouvons donner aucune valeur.

En ce qui concerne la dernière objection, nous avons travaillé dans des conditions tout à fait analogues à celles de BOYD, mais nous arrivons seulement à une concentration de 1,0 *n* dans le domaine de la diffusion pure à travers le gel.

LES COEFFICIENTS DE SELF-DIFFUSION DES ANIONS ET DES CATIONS DANS UNE MEMBRANE DE RÉSINE ÉCHANGEUSE DE CATION

par P. MEARES

[*Laboratoire de Chimie, Université d'Aberdeen, Ecosse*]

SOMMAIRE

Les coefficients de self-diffusion des ions sodium et chlore dans l'échangeur de cations acide phénol-sulfonique ZEO-KARB 315, ont été mesurés en employant respectivement ^{24}Na et ^{36}Cl. L'échangeur était sous forme d'un disque de membrane et les mesures étaient faites sur le disque en équilibre avec des solutions de chlorure de sodium à diverses concentrations. On a trouvé que le coefficient de diffusion des ions chlore coïncidait étroitement avec la valeur théorique calculée à partir de la fraction en volume de la solution dans la membrane et le coefficient de diffusion en solution aqueuse libre. Le coefficient apparent de diffusion des ions sodium dépendait largement de la concentration de la solution extérieure. Il augmentait depuis une valeur faible en solution 0,01 M jusqu'à une valeur presque constante au-dessus de 0,1 M et voisine de la valeur théorique. Les faits observés peuvent être expliqués par la liaison de quelques cations par accouplement ionique avec les anions fixes du support résine. Le pourcentage de cations ainsi retenus diminue lorsque la concentration de l'électrolyte externe et adsorbé augmente et ainsi le coefficient de diffusion apparent augmente. Ce point de vue, prévu antérieurement par la thermodynamique, est maintenant quantitativement soutenu par les données cinétiques.

Introduction.

Les mobilités des ions dans les membranes chargées sont intéressantes dans deux domaines distincts d'étude. Un grand nombre de phénomènes liés au transport des solutés dans les systèmes biologiques ne peuvent être compris qu'au moyen de la perméabilité sélective des membranes vivantes pour des catégories particulières d'ions. L'interprétation détaillée de ces phénomènes est difficile à cause de la structure très complexe de ces membranes naturelles. Au cours de la dernière décade, l'emploi des résines synthétiques échangeuses d'ions pour effectuer des séparations chimiques s'est énormément développé. Une première catégorie de séparations repose sur les différences entre les propriétés thermodynamiques d'équilibre des divers ions dans la phase résine. Une deuxième catégorie est basée sur les différences des vitesses d'absorption des ions par les résines. Ces dernières sont directement régies par les coefficients de diffusion des ions à l'intérieur des résines bien qu'il soit maintenant évident que les facteurs qui déterminent les propriétés thermodynamiques des ions ont aussi une influence sur leurs mobilités apparentes. Le développement plus récent des résines échangeuses d'ions sous forme de membranes a rendu possible un grand nombre de procédés basés sur l'électrodialyse dans laquelle les pouvoirs conducteurs ioniques dans la phase résine sont les facteurs principaux. Tous ces problèmes sont en relation avec le transport des ions à travers un gel qui porte des charges fixes et qui est gonflé par une phase aqueuse, si bien qu'une étude générale des mobilités des anions et des cations dans un système simple et bien caractérisé de ce type est de grand intérêt.

Les mobilités des ions dans un milieu sont régies par la taille et la charge des ions, la viscosité effective et les propriétés électriques du milieu. Une résine échangeuse d'ions peut être considérée comme un réseau poreux dont les interstices sont remplis avec une solution aqueuse. La viscosité effective d'un tel milieu variera selon que le diamètre hydraté des ions diffusants sera plus grand ou plus petit que le diamètre du pore moyen du milieu. Dans le premier cas, le mouvement des ions nécessitera le déplacement des segments des chaînes de la résine ou l'arrachement de l'eau d'hydratation des ions. On aura un processus lent nécessitant une énergie d'activation considérable qui augmentera rapidement avec les dimensions ioniques. Dans le dernier cas, le transport des ions ne nécessitera que le déplacement des molécules d'eau : l'énergie d'activation sera faible et indépendante de la dimension ionique. Pour les gros ions, par conséquent, les mobilités dans la phase résine seront beaucoup plus faibles que dans l'eau; aucune relation simple n'existe cependant entre elles. Si pour les petits ions les mobilités sont également plus faibles dans la résine que dans l'eau par suite de l'effet obstructif des chaînes de résine, les mobilités dans les deux milieux varient parallèlement. Pour ces ions, petits par

rapport au diamètre des pores, une équation théorique a déjà été donnée [1], qui relie leurs mobilités dans la résine à leurs mobilités dans l'eau. Elle a été confirmée expérimentalement [2]. Cette relation est la suivante :

$$u = u_0 \left(\frac{1 - v_r}{1 + v_r}\right)^2 \tag{1}$$

où u et u_0 sont les mobilités respectivement dans la résine et l'eau et v_r est la fraction en volume du support dans la phase gel gonflée.

L'effet de la densité de la charge de l'ion et de la résine est plus complexe. Quand les ions mobiles et les charges fixes ont mêmes signes, les ions sont concentrés dans les centres des espaces des pores et les interactions électriques ont peu d'effet sur leurs mobilités. La concentration de ces ions est souvent petite et aussi, par conséquent, leur flux macroscopique.

Les ions compensateurs dont les charges sont de signe opposé aux charges du support sont attirés par celles-ci. Ceci exerce, sur les processus de transport, une influence retardatrice analogue à l'effet de relaxation en solution libre. Si la valence des ions compensateurs est plus élevée, la force électrique est plus grande, et, par suite, leur mobilité est plus faible. Si la densité de la charge du réseau est plus élevée, l'effet retardateur sur les ions compensateurs individuels est plus grand; cependant, la concentration plus grande des ions compensateurs alors présents peut conduire à observer des flux plus importants.

Étant donné que les ions compensateurs dans les centres des pores seront relativement moins ralentis par les charges fixes que ceux situés près des parois des pores, on peut considérer comme une approximation valable de diviser les ions compensateurs en deux types, liés et libres. On considère que les premiers ne contribuent en rien au flux total, tandis que les derniers se comportent comme s'ils n'étaient pas affectés par les charges fixes. Naturellement, les ions individuels oscillent continuellement entre les positions liées et libres, mais les nombres totaux dans chaque catégorie restent constants dans chaque état particulier. Selon la disposition des charges du support, les ions compensateurs liés sont, soit associés avec les charges fixes individuelles, soit tenus dans une couche double électrique entourant les chaînes de résine. La thermodynamique a montré récemment que cette division idéalisée entre ions compensateurs liés et libres se rapproche remarquablement de la réalité [3,4].

Plusieurs méthodes expérimentales sont utilisables pour l'étude des mobilités ioniques dans les résines. Le flux de diffusion d'un sel dans le sens d'un gradient de concentration dans la résine peut être étudié et les résultats obtenus concernent le mécanisme de diffusion et les mobilités combinées des anions et des cations [1,5]. D'un autre côté, en opérant sur des solutions salines de concentrations assez faibles, pour que les ions compensateurs soient virtuellement exclus de la résine, l'échange des deux types chimiquement différent d'ions compensateurs à travers une membrane de résine peut être étudié et utilisé pour examiner les mobilités relatives des ions compensateurs [6,7]. Quand les deux types d'ions compensateurs sont des isotopes, que l'on peut aisément distinguer, du même élément, cette obligation d'opérer en solution diluée peut être levée et les mobilités des ions, égales alors aux coefficients de self-diffusion, sont déterminées en fonction de la concentration. Une méthode semblable peut être employée pour déterminer les coefficients de self-diffusion des ions compensateurs. Cette méthode isotopique peut être appliquée à la résine sous forme de granules [8,9] ou de baguettes et aussi à la diffusion à travers un disque de membrane de solution bien agitée à une autre. La dernière méthode a été employée dans ce travail.

Les méthodes précédentes n'impliquent aucun transport de charge électrique. Les valeurs des mobilités peuvent aussi être obtenues à partir des déterminations de pouvoir conducteur électrique des ions dans une résine [13,14]. Dans ce cas, l'interprétation est compliquée par les effets électro-osmotiques et autres qui sont eux-mêmes importants en électrodialyse.

Expérience.

La membrane était un échangeur cationique du type acide phénol-sulfonique fourni par PERMUTIT Ltd et appelé Zeo-Karb 315. La détermination des caractéristiques générales de ces membranes a été déjà décrite [15]; les valeurs détaillées pour la membrane employée sont données ici dans le tableau I.

TABLEAU I

Propriétés de la « forme sodique » de la membrane, en équilibre avec l'eau à 25°.

Epaisseur	0,113 cm
Capacité d'échange	0,411 m équiv. g^{-1}
% d'eau :	
— en poids	67,9 %
— en volume	74,8 %

Le chlorure de sodium pour analyse était employé dans toutes nos expériences. Le radiosodium, ^{24}Na, était délivré sous forme de $^{24}NaCl$ « carrier-free », par Philys ROXANE, et $H^{35}Cl$ était fourni par le Centre Radiochimique d'Amersham.

L'appareil de diffusion, conçu à partir de celui décrit par USSING et ZERAHN [16], est représenté schématiquement figure 1. Le diamètre utile de la

membrane était de 3,0 cm; les solutions étaient mises en circulation rapidement par les pompes centrifuges P si bien que les jets sortaient des orifices crénelés A situés à 0,5 mm de la surface de la membrane et balayaient complètement les films stagnants aux interfaces. Les espaces C de chaque côté de la membrane étaient reliés par un petit tube en U contenant du mercure, et des pinces à vis sur les tubes de pompe étaient réglées de façon à maintenir égales les pressions des deux côtés de la membrane. Les compartiments étaient en Perspex et les pompes en polythène, le reste de l'appareil en verre Pyrex et les tubes en caoutchouc bouilli. Les deux solutions étaient à la même concentration si bien qu'il n'y avait aucun gradient de concentration saline. La solution marquée au moyen du radioisotope s'écoulait à travers un des compartiments à partir d'un réservoir R maintenu à niveau constant pendant toute l'expérience, l'excès étant éliminé par le tube S. Ainsi la concentration du radioisotope était maintenue constante sur cette face de la membrane, et les échantillons étaient prélevés de temps en temps à des fins de vérification. Le volume de solution du côté inactif de la membrane était connu exactement et des échantillons de très petits volumes étaient prélevés à intervalles réguliers, habituellement toutes les 15 mn pendant 2 h 1/2 pour déterminer le flux de molécules actives. Les échantillons de la solution active contenaient une quantité suffisante de chlorure de sodium stable si bien que tous les prélèvements contenaient une masse égale. Ils étaient évaporés sur des supports d'aluminium et

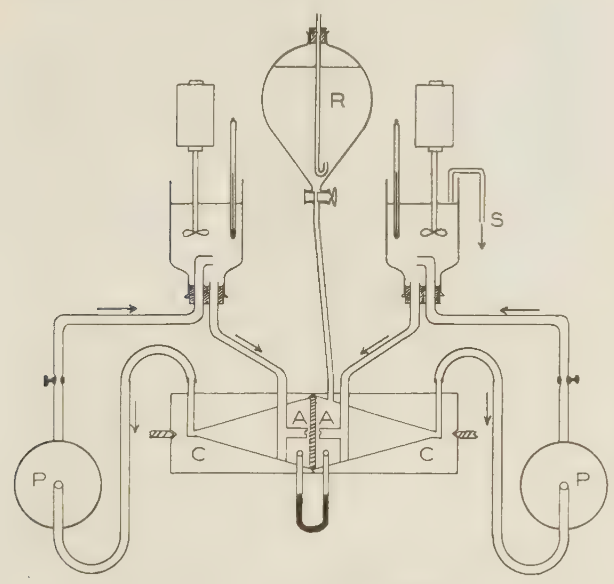


Fig. 1. — Appareil de diffusion.

comptés au moyen d'un tube de Geiger-Muller en employant toutes les précautions et corrections habituelles. Dans les expériences avec NaCl, le flux des ions chlore était si petit que l'activité de la solution à la sortie n'était jamais une fraction appréciable de l'activité à l'entrée. Dans ce cas, il n'était pas nécessaire de faire circuler la solution de NaCl sur le côté actif de la membrane en vue d'obtenir des conditions d'état stationnaire. Il n'était pas possible d'isoler thermiquement l'appareil de diffusion; en contrôlant la température de la salle les expériences étaient toutes faites à 25 ± 1 °C et la température exacte notée pendant chaque expérience.

Résultats

Pour les conditions expérimentales, soit c la concentration totale de la solution, et c^i et c^{i*} respectivement les concentrations de ^{23}Na et ^{24}Na sur le côté actif. Celles-ci sont maintenues constantes par la circulation continue de solution activée. Soient respectivement c^0 et c^{0*} les concentrations sur la face de sortie, au temps t. Par conséquent, si le flux des ions sodium par unité de surface de la membrane d'aire totale A, est J moles cm^{-2} sec^{-1} le flux des ions marqués du côté actif au côté inactif est :

$$\mathrm{JA}(c^{i*} - c^{o*})/c \text{ moles sec}^{-1} \tag{2}$$

Si le volume de la solution initialement inactive est V, et si les volumes de prélèvement sont suffisamment petits pour être négligés, alors :

$$\frac{\mathrm{JA}(c^{i*} - c^{o*})}{c} = \mathrm{V}\frac{dc^{o*}}{dt} \tag{3}$$

Si n_1^0 et n_2^0 sont les nombres par minute de prélèvements à la sortie aux temps t_1 et t_2 et n^i les nombres respectivement à l'entrée pour des échantillons de volumes égaux, on déduit de l'équation (3) :

$$\mathrm{J}\int_{t_2}^{t_1} dt = \frac{c\mathrm{V}}{\mathrm{A}}\int_{n^0_1}^{n^0_2} \frac{1}{(n^i - n^o)}\frac{dn^o}{dt} \tag{4}$$

d'où

$$\mathrm{J} = \frac{c\mathrm{V}}{\mathrm{A}}\,\frac{1}{t_2 - t_1}\; ln\,\frac{n^i - n_1^o}{n^i - n_2^o} \tag{5}$$

Ainsi la représentation de $ln(n^i - n^0)$ en fonction de t est une droite de pente — AJ/cV, d'où l'on peut obtenir J.

Tous les points sont exactement sur une droite depuis $t = 30$ mn jusqu'à la fin de l'expérience. Ceci se comprend aisément puisque on trouvait les coefficients de diffusion supérieurs à 2.10^{-6} cm^2 sec^{-1} et que l'épaisseur de la membrane était 0,113 cm. Ainsi le temps mort L nécessaire pour l'état stationnaire est

donné par :

$$L = \delta^2/6D < 18 \text{ min.} \qquad (6)$$

Si D est le coefficient de diffusion des ions dans la membrane quand elle est en contact avec des solutions de concentration c et si la concentration réelle des ions dans la membrane est $\bar{c}$ moles cm^{-3}, on a pour une membrane d'épaisseur δ cm :

$$D = J\delta/\bar{c} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-2} \qquad (7)$$

Quand on déduit D des flux expérimentaux, il est nécessaire de définir avec soin la surface de la membrane et la concentration ionique. Si la surface de la membrane est prise égale à la surface géométrique totale et la concentration égale au nombre de moles d'ions par unité de volume global de la membrane gonflée, il n'y a aucune ambiguïté possible. Cependant l'interprétation théorique des résultats est plus simple si, à la place, on emploie pour calculer D la surface utilisable pour la diffusion et la concentration ionique interstitielle. La surface utilisable est la surface de la face de la membrane non occupée par le support et ainsi ouverte aux ions diffusants, soit A_e. Elle est reliée [1] à l'aire géométrique A_g par :

$$A_a = (1 - \underline{v}_r)A_g \qquad (8)$$

La concentration ionique interstitielle est définie comme le nombre de moles d'ions par volume unitaire de solution imbibée par la résine. Le nombre de moles de chlorure de sodium sorbé par la résine et aussi le volume gonflé ont été déjà déterminés en fonction de la concentration externe pour une membrane ayant des propriétés étroitement semblables à celle utilisée ici [15]. Ces résultats sont présentés dans la figure 2 qui donne la concentration interstitielle des ions sodium, comprenant les ions absorbés et compensateurs, et la fraction en volume du support de résine v_r en fonction de la concentration externe du chlorure de sodium. On a tenu compte de la légère différence entre les degrés de gonflement des membranes par sorption et diffusion quand elles sont en équilibre avec l'eau.

En tenant compte de la grande concentration des ions compensateurs, la concentration totale des ions sodium est relativement insensible aux petites erreurs dans la concentration sorbée. Cependant dans les solutions diluées la concentration des ions chlore dans la résine est considérablement affectée par de petites variations dans la capacité d'échange et le degré de gonflement des différentes membranes. Pour cette raison, la sorption des ions chlore par la membrane de diffusion étudiée a été déterminée à la concentration externe 0,05 M en employant le chlorure de sodium marqué avec ^{36}Cl et en évaluant la quantité de ^{36}Cl éluée de la résine par l'eau. La valeur obtenue pour la concentration interstitielle en chlore, 0,0115 *m* moles/cm^{-3} s'accordait avec les données antérieures de sorption et était employée dans le calcul du coefficient de self-diffusion des ions chlore dans la résine.

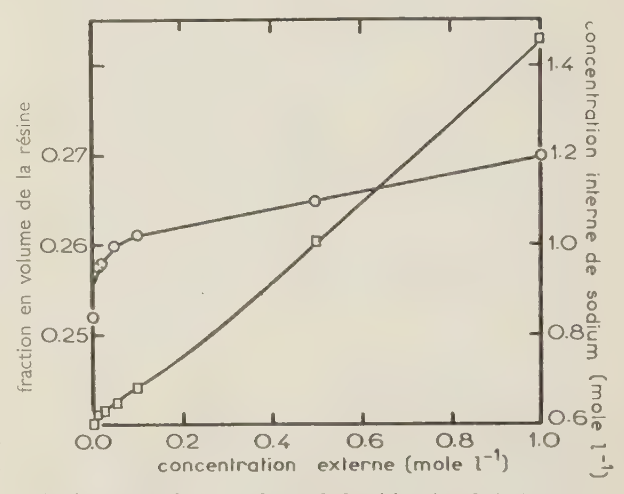


Fig. 2. — Fraction en volume de la résine (cercles) et concentration interne des ions sodium (carrés) en fonction de la concentration externe en chlorure de sodium.
(En abscisse : Concentration externe (mole l^{-1})
(En ordonnée... Fraction en volume de la résine. Concentration interne des ions sodium (mole l^{-1}).

Les coefficients de self-diffusion des ions sodium dans la résine ont été déterminés avec la résine en contact avec des solutions 0,01, 0,02, 0,05, 0,10, 0,50 et 1,00 M. Le coefficient de self-diffusion des

TABLEAU II

Coefficients de self-diffusion observés et calculés à 25°

Ion étudié	Concentration externe (*m* moles cm^{-3})	Flux (mole cm^{-2}) sec^{-1})	D obs. (cm^2 sec^{-1} $\times 10^{-6}$)	D calc. (cm^2 sec^{-1} $\times 10^{-6}$)	Dobs/Dcalc
Cl^-	0,05	$7{,}74 \times 10^{-8}$	7,53	7,01	1,07
Na^+	0,01	$1{,}31 \times 10^{-8}$	2,35	4,63	0,51
Na^+	0,02	$1{,}70 \times 10^{-8}$	3,02	4,63	0,65
Na^+	0,05	$2{,}05 + 10^{-8}$	3,54	4,59	0,77
Na^+	0,10	$2{,}29 \times 10^{-8}$	3,76	4,56	0,83
Na^+	0,50	$4{,}37 \times 10^{-8}$	4,83	4,50	1,07
Na^+	1,00	$6{,}25 \times 10^{-8}$	4,77	4,40	1,08

ions chlore a été déterminé pour 0,05 M. Dans le tableau II sont donnés les flux ioniques observés par cm^2 de surface utilisable, calculés à partir des résultats expérimentaux et de l'équation (5), et les coefficients de self-diffusion calculés à partir de l'équation (7); les valeurs se rapportent toutes à 25°. La correction à partir de la température expérimentale était réalisée en prenant 4,0 Kcal/mole^{-1} comme énergie d'activation; celle-ci avait déjà été déterminée pour le chlorure de sodium dans la résine (5). On a trouvé que les concentrations sorbées étaient indépendantes de la température et le degré de gonflement seulement très peu affecté dans le domaine de température appliqué ([15]).

Sont aussi inclus dans le tableau II les coefficients de self-diffusion calculés théoriquement au moyen de l'équation (1), en prenant $13,3 \times 10^{-6}$ cm^2 sec^{-1} comme coefficient de diffusion des ions sodium dans l'eau pure à 25° et $20,3 \times 10^{-6}$ cm^2 sec^{-1} pour les ions chlore. La dernière colonne du tableau donne le rapport de la valeur expérimentale à la valeur théorique.

Discussion.

Pour le sodium, le coefficient de self-diffusion observé, qui est la moitié environ de la valeur théorique à 0,01 M, augmente jusqu'à une valeur dépassant de 7 % la valeur théorique pour les solutions 0,50 et 1,00 M. Pour le chlore, même en solution très diluée, la valeur obtenue est de 7 % environ supérieure à la valeur théorique. Bien qu'on ne dispose pas de suffisamment de résultats, on peut conclure que, pour le chlore, le rapport D_{obs}/D_{calc} est probablement constant et indépendant de la concentration. L'excès de 7 % dans les deux cas semble provenir des approximations utilisées pour calculer l'augmentation du parcours de diffusion dans la résine, parcours qui constitue la base de l'équation (1).

Étant donné que les forces entre les charges du support et les ions compensateurs sont des forces de répulsion, ces derniers n'ont aucune tendance à être liés au réseau. Ainsi le coefficient de diffusion des ions chlore est voisin de la valeur théorique à une concentration pour laquelle le coefficient de diffusion des ions sodium atteint seulement 70 % environ de la valeur théorique. De même, Tetenbaum et Gregor ([9]) ont trouvé que le rapport entre le coefficient de self-diffusion du chlore dans un échangeur cationique granulaire et sa valeur en solution libre était de 0,37 alors qu'il était de 0,20 pour les ions potassium. Kagawa et Katsuura ([18]) ont mesuré les activités thermodynamiques des ions compensateurs et des ions compensateurs dans des solutions de polyélectrolytes. Ils ont trouvé que, tandis que les activités des ions compensateurs étaient faibles, celles des ions chlore compensateurs étaient tout à fait normales.

L'augmentation du coefficient de self-diffusion du sodium avec la concentration ne peut pas être due uniquement au changement des propriétés de la solution interstitielle avec l'augmentation de concentration, puisque le coefficient de self-diffusion des ions sodium dans des solutions pures de chlorure de sodium est toujours indépendant de la concentration jusqu'à 0,50 M, puis diminue environ de 5 % entre 0,50 et 1,00 M ([19]). Le comportement de ces coefficients de diffusion peut être expliqué au moyen de liaison ionique dans la résine. La possibilité pour les ions compensateurs de s'associer ou de se lier aux charges fixes du support a été déjà discutée de plusieurs points de vue. Richman et Thomas ([10]) ont trouvé également que le coefficient de self-diffusion des ions sodium dans un échangeur cationique augmentait rapidement avec la concentration de la solution et ont mis en évidence deux processus à partir des études d'énergie d'activation. L'un, prédominant à concentrations élevées, avait une faible énergie d'activation; l'autre, qui tenait compte du flux à faibles concentrations, avait une énergie d'activation beaucoup plus élevée et correspondait vraisemblablement à la migration des ions liés d'une charge fixe à l'autre. Étant donné que les coefficients de self-diffusion étaient calculés à partir de l'équation (7) sur la base que tous les ions présents dans la résine contribuaient au flux de diffusion, le rapport du coefficient de diffusion observé au coefficient de diffusion calculé, ou, mieux encore, $D_{obs}/1,07\ D_{calc}$ pour tenir compte de l'erreur pour ce dernier, peut être considéré comme une mesure de la fraction des ions compensateurs présents qui sont libres de migrer à une concentration externe particulière.

Si une distribution idéale des ions compensateurs entre liés et libres donne une bonne approximation de la situation existant dans la résine, il doit y avoir une relation entre les propriétés thermodynamiques et cinétiques des ions dans la résine. Les coefficients moyens d'activité ionique molaire $y_{\pm}$ du chlorure de sodium adsorbé par la résine ont été antérieurement donnés ([15]). Ces coefficients d'activité en solution diluée étaient beaucoup plus faibles que ceux en solution libre, $y^0_{\pm}$, et augmentaient avec la concentration, jusqu'à 1,00 M où les coefficients d'activité étaient égaux dans la résine et dans une solution de chlorure de sodium de même force ionique. Si l'activité des ions chlore adsorbés est normale pour toutes les concentrations ([18]), la chute du coefficient moyen d'activité à faibles concentrations peut alors être interprétée comme dûe à la liaison de certains ions sodium. Dans la figure 3, $D_{obs}/1,07\ D_{calc}$ et $y_{\pm}$ et $y^0_{\pm}$ sont portés en fonction de la concentration externe du chlorure de sodium.

Une relation étroite entre les deux propriétés est évidente et suggère que l'une ou l'autre donne une mesure approchée du degré de liberté des cations dans la résine.

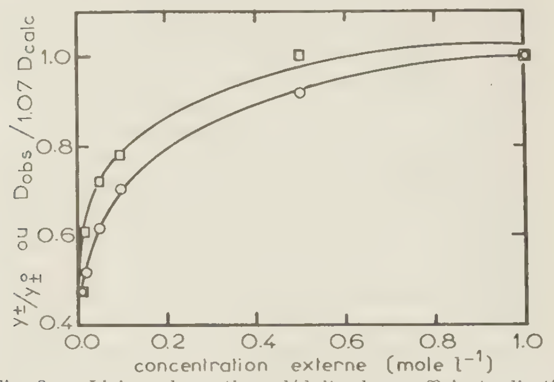


Fig. 3. — Liaison des cations déduite des coefficients d'activité (cercles) et des coefficients de diffusion (carrés).
(En abscisse : Concentration externe (mole l^{-1}).
(En ordonnée : y_1/y_1 ou $D_{obs}/1{,}05$ D_{calc})[.

On s'attendrait à ce que $y_\pm/y_\pm^0$ soit toujours un peu inférieur à $D_{obs}/1{,}07$ D_{calc}, puisque le coefficient d'activité dans la résine est diminué par l'interaction des charges fixes le long des chaînes de résine ([20]) aussi bien que par la liaison de l'ion compensateur. Ceci est le cas pour toutes les concentrations exceptées les très faibles. L'accord inattendu entre $D_{obs}/1{,}07$ D_{calc} et $y_\pm/y_\pm^0$ pour 0,01 M peut vraisemblablement être dû à une valeur faible, erronée de D_{obs}. Ceci pourrait se produire si le film de solution adjacent à la face de la membrane était insuffisamment agité, effet qui est beaucoup plus perceptible en solution diluée ([21]), si bien qu'en dépit de la circulation très rapide de la solution, produite au moyen des pompes, la possibilité de certains effets de film à 0,01 M ne peut être entièrement exclue.

Une théorie quantitative de la liaison de l'ion compensateur dans les résines échangeuses d'ions a été donnée par Rice et Harris ([3]) en relation avec les équilibres d'échange. Leurs équations ne peuvent être appliquées qu'aux concentrations pour lesquelles le nombre des cations adsorbés par la résine est négligeable. Cela donne une limite supérieure de 0,05 M pour la résine employée ici. Les équations renfermant beaucoup de paramètres dont les valeurs pour cette résine sont incertaines, aucun essai n'a été fait pour établir une courbe théorique de liaison ionique à comparer quantitativement à la figure 3. Leurs propres modèles de calculs montrent que, pour une résine de plus grande capacité d'échange et de plus faible gonflement, la fraction des ions compensateurs liés aux charges fixes diminue de 0,54 pour la concentration externe 0,01 M à 0,47 pour 0,10 M. L'introduction d'ions adsorbés à concentration élevée réduirait encore la fraction du nombre total des ions qui seraient liés et on peut sans crainte conclure que les données théoriques et expérimentales sur le degré de liaison sont au moins en accord qualitatif.

Remerciements

L'auteur est reconnaissant au Professeur H.-H. Ussing du laboratoire de recherche radio-biologique, Université de Copenhague, dans le laboratoire duquel les expériences de diffusion étaient faites, pour sa bienveillance et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il est aussi reconnaissant au Trust Carnegie pour les Universités d'Écosse pour l'attribution d'une bourse de voyage.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. S. Mackie et P. Meares. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A 232, 498.
(2) P. Meares. — *J. Polymer Sci.*, 1956, **20**, 507.
(3) S. A. Rice et F. E. Harris. — *Z. phys. Chem.*, 1956, **8**, 207.
(4) E. H. Cruicksanhk et P. Meares. — *Trans. Farad. Soc.*, publication en cours.
(5) J. S. Mackie et P. Meares. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A 232, 510.
(6) R. J. Stewart et W. F. Graydon. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 750.
(7) F. Helfferich et H. D. Ocker. — *Z. phys. Chem.*, 1957, **10**, 213.
(8) G. E. Boyd et B. A. Soldano. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6091, 6099.
(9) M. Tetenbaum et H. P. Gregor. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 1156.
(10) D. Richman et H. C. Thomas. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 237.
(11) A. Despic et G. J. Hills. — *Disc. Farad. Soc.*, 1956, **21**, 150.
(12) R. Schlögl. — *Z. Elektochem.*, 1952, **5** , 195.
(13) K. S. Spiegler et C. D. Coryell. — 1953, **57**, 687.
(14) A. Despic et G. J. Hills. — *Trans Farad. Soc.*, 1955, **51**, 1260.
(15) J. S. Mackie et P. Meares. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955. A 232, 485.
(16) H. H. Ussing et K. Zerahn. — *Acta Physiol. Scand*, 1951, **23**, 110.
(17) R. M. Barrer. — *Diffusion in and through solids*, p. 18, 1re Ed. 1941.
(18) I. Kagawa et K. Katsuura. — *J. Polymer Sci.*, 1952, **9**, 405.
(19) J. H. Wang et S. Miller. — *J. Am. Chem., Soc.*, 1952, **74**, 1611.
(20) A. Katchalsky et S. Lifson. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **11**, 409.
(21) G. Scatchard et F. Helferich. — *Disc. Farad. Soc.*, 1956, **21**, 70.

DISCUSSION

R. Schlogl. — Il m'apparaît particulièrement intéressant que vous trouviez pour les constantes d'autodiffusion des ions

non liés par des charges fixées, des valeurs égales ou presque aux valeurs trouvées en solution libre. Nous avons effectué des mesures dans notre Institut en utilisant la même sorte d'échangeur d'ions et le bromure de sodium comme électrolyte. Au cours de ces expériences nous avons déterminé expérimentalement le facteur de détour ou de labyrinthe en comparant les mesures faites dans des conditions d'états stationnaire et non stationnaire. Pour le sodium, le facteur trouvé est environ 2,5. Après correction de ce facteur, nous avons trouvé, même à de très fortes concentrations, des constantes d'auto-diffusion nettement plus petites qu'en solutions libres.

P. Meares. — Comme il a été montré dans mon exposé, les mobilités des ions sont déterminées tout à la fois par le volume d'obstruction et les interactions électriques. Quand on opère avec des résines à forte concentration en charges fixées. il peut devenir nécessaire d'utiliser des solutions dans un très vaste domaine de concentrations, de façon à éliminer efficacement les effets électrostatiques. Dans de tels cas, la résine peut agir comme un osmomètre aux endroits où le diamètre des pores n'est pas trop grand par rapport aux diamètres ioniques. Les mobilités données par l'équation (1) ne peuvent ainsi jamais être atteintes pour tous les ions dans des conditions accessibles expérimentalement.

B. Ottar. — Avez-vous fait des mesures qui montrent à quelles valeurs s'élève l'énergie d'activation de la diffusion, quand les pores de la résine deviennent si petits que l'ion doit abandonner derrière lui son eau d'hydratation?

P. Meares — Dans la résine employée pour cette étude l'énergie d'activation pour la diffusion du chlorure de sodium était de 4,3 kcal/mole^{-1}. Pour des atomes de même diamètre que l'ion sodium, diffusant dans un polymère dur sec, l'énergie d'activation est de 10-15 kcal/mole^{-1}. Donc, comme la résine est progressivement déshydratée, on doit atteindre un point où l'énergie d'activation commence à croître régulièrement de 4,3 jusqu'à une valeur finale de 10-15 kcal/mole^{-1}. On peut attendre des résultats semblables pour une série de résines de degrés de réticulation croissants. Il n'existe pas d'expériences confirmant le premier point, mais les données sur l'auto-diffusion dans des échangeurs granulaires réticulés confirment le dernier.

ÉTUDES SUR LA DIFFUSION DES HYDRURES DE BORE DANS LES ZEOLITHES SYNTHÉTIQUES ET NATURELS

par H. C. BEACHELL et ANDREW John Jr. [1]

SOMMAIRE

Nous avons étudié la diffusion du diborane, du pentaborane et du décaborane dans les zéolithes naturels et les zéolithes synthétiques. Les zéolithes naturels étudiés étaient la chabazite et la mordénite. Les zéolithes synthétiques étaient des « tamis » moléculaires de 4, 5 et 13 Å.

Nous avons montré que la lenteur du taux de sorption du diborane sur la chabazite était due à la vitesse de diffusion à travers le réseau, qui obéit à la loi de diffusion parabolique. Les anomalies dans la réversibilité sont attribuées au pouvoir qu'a l'hydrure de bore de diffuser à travers la structure poreuse et à sa réactivité avec l'eau résiduelle dans les zéolithes.

Les différences dans la sorption des divers hydrures de bore sur les zéolithes peuvent s'expliquer en considérant, dans ces hydrures, les angles et les distances de liaison, ainsi que la structure des pores des zéolithes. Pour qu'un hydrure de bore soit absorbé par un zéolithe, il faut que sa dimension critique soit moindre que le diamètre effectif du pore du zéolithe. On a trouvé que la sorption était de nature physique.

La recherche de la sorption des hydrures de bore sur les surfaces solides faite dans ce laboratoire [2, 3] a été étendue à l'étude des zéolithes synthétiques et des zéolithes naturels. On s'est efforcé de trouver des surfaces qui soient sélectives dans leur sorption des hydrures de bore; c'est-à-dire une surface qui devrait absorber le diborane sans absorber le pentaborane et le décaborane, ou bien le pentaborane, et ainsi de suite. Puisque ces hydrures de bore ont à peu près les mêmes angles de liaison, les mêmes longueurs de liaison et à la fois des liaisons simples et des liaisons hydrogène, on a trouvé qu'une surface qui agissait comme absorbant sur l'un agissait de même sur tous. On a donc décidé de chercher une surface pour laquelle la sélection dépendrait des propriétés physiques des hydrures de bore. Puisque la dimension des hydrures de bore augmente en même temps que le poids moléculaire, il semble probable que les différents zéolithes agissent comme adsorbants spécifiques par le procédé connu de persorption [4]. On a donc entrepris une étude complète sur les zéolithes synthétiques et les zéolithes naturels dans une gamme étendue de dimensions des pores.

Expérience.

Le pentaborane utilisé a été purifié (par le fournisseur) par distillation dans le vide; son spectre infrarouge correspondait à celui de Mac Carty [5].

Le décaborane (venant de chez le fournisseur) contenait comme seules impuretés des traces d'acide borique. On a remédié à cela en dissolvant le décaborane dans du tétrachlorure de carbone, puis en le filtrant, et enfin en recristallisant le décaborane provenant de la filtration. Le décaborane était alors purifié par sublimation pour donner un point de fusion brusque de 98,5°. On a préparé le diborane par la méthode de Smith [5]; son spectre infrarouge correspondait à celui de Lord [7]. L'hydrogène à 99,5 % de pureté provenait d'un tube de « Ohio ».

La chabazite et la mordénite provenaient de « Ward's Natural Science Establishment Inc. » et les « tamis » moléculaires de 4, 5 et 13 Å de « Linde Air Products Company ». La chabazite venait de Nova Scotia et la mordénite de Cape d'Or, Nova Scotia. Les tamis moléculaires de Linde étaient sous forme de bâtons de 1/16 de pouce de diamètre et 1/4 de pouce de longueur. Ils contenaient environ 20 % en poids d'agent de liaison et étaient saturés d'eau à la température ambiante.

La sorption du diborane et de l'hydrogène a été étudiée dans un appareil à vide semblable à celui de Pease [8]. La canalisation de vide était réunie à une pompe à diffusion de mercure, après une pompe rotative à l'huile. Un vide de 10 mm était obtenu comme l'indiquait la jauge de Mac Leod. On a étudié la sorption du diborane, du pentaborane et du décaborane en utilisant la balance de sorption de Mac Bain-Bakr modifiée. Les fils de quartz utilisés provenaient des « Houston Technical Laboratories of Houston, Texas ». L'extension des ressorts

(1) American Viscose Company Fellow 1956-1957. Partie d'une thèse présentée à l'Université de Delaware pour l'obtention du grade de Docteur en Philosophie.

était mesurée en pointant successivement les deux extrémités avec un cathétomètre. On a calibré soigneusement les ressorts et l'on a trouvé que leur sensibilité demeurait constante tant qu'ils ne portaient pas une charge approchant de leur charge maximum. La sensibilité et la longueur étaient indépendantes de la température dans la région de température où l'on opérait. Les corrections de poussée hydrostatique furent négligées puisqu'elles s'élevaient à moins de 1 % du poids gagné par l'adsorbant. La sensibilité du ressort était de 30 cm/g.

Les zéolithes étudiés dans l'appareil à vide ont été dégazés en pompant sous vide et en chauffant dans un bain de sable à 350 °C pendant 24 h. Les zéolithes étudiés dans la balance de sorption de Mac Bain-Bakr étaient dégazés en pompant sous vide, en enveloppant le tube de sortie avec un fil de nichrome et en chauffant à 350 °C pendant 24 h. Au lieu de sceller l'appareil de Mac Bain-Bakr au tube à chaque expérience, cet appareil était réuni au tube à vide par un joint de mercure de sorte que, lors de chaque expérience, le joint pouvait être ouvert pour voir si le produit adsorbé pouvait être désorbé.

On a pris comme température de l'adsorbant, en utilisant la balance de Mac Bain-Bakr, des températures égales à la température ambiante. Dans l'appareil volumétrique, la température de l'adsorbant était égale à celle de la substance liquide-solide que l'on y mettait. Ces bains étaient : de la glace fondante, du bromobenzène liquide-solide, du chloroforme liquide-solide. On maintenait les températures les plus hautes en entourant l'adsorbant avec un Dewar contenant de l'eau à cette température.

La hauteur de la colonne de mercure dans la burette a été ajustée de manière à maintenir la pression constante. Avec l'appareil à ressort on laissait la base du tube dans la glace fondante pendant l'expérience au pentaborane de sorte qu'une pression constante était maintenue : 6,6 cm (10) pendant l'expérience au décaborane. Il était nécessaire de garder la base du tube légèrement plus froide que la température ambiante pour empêcher la sublimation du décaborane. Le diborane était maintenu à la température ambiante, sa pression dépendant de la quantité introduite.

Le diborane et le pentaborane ont été distillés dans l'appareil à ressort en laissant la base du tube dans l'azote liquide. Le décaborane a été sublimé dans une ampoule, munie d'un joint à rupture magnétique, qui était ensuite descellée. L'ampoule était brisée après le dégazage du zéolithe.

Résultats et conclusions.

On a calculé les dimensions externes des hydrures d'après les données indiquées par Lipscomb (11) pour les distances et les angles de liaison des hydrures de bore, et le rayon de Van der Waals pour l'hydrogène (12).

Pour une structure de type ellipsoïdal, on a supposé que le grand axe coïncidait avec la longueur du pore et, par conséquent, n'était pas critique, mais que le petit axe devait être plus petit que le diamètre effectif du pore pour l'adsorption. Ainsi la dimension critique limite pour le diborane est 4,46, pour le pentaborane 5,51 et pour le décaborane 7,28 Å. La dimension critique est définie comme étant le diamètre d'un cercle circonscrit de la section efficace d'une surface minimum. Cependant, ces valeurs ne peuvent être qu'approximatives, puisque les études par diffraction électronique ne permettent pas de fixer exactement la position des atomes d'hydrogène et que la valeur du rayon de Van der Waals de l'hydrogène est variable.

Le tableau I montre que la sorption de l'hydrogène sur tous les zéolithes est très petite et peut être négligée. Ainsi, on peut négliger l'hydrogène dû à la décomposition spontanée de ces hydrures et qui se trouvait dans le diborane et le pentaborane.

Toutes les valeurs de x/m sont à S.T.P. en supposant que la loi des gaz parfaits est valable pendant les opérations effectuées dans l'appareil volumétrique, et en multipliant le nombre de moles adsorbées par 22,44 litres par mole pendant les opérations dans le système à ressort.

D'après Barrer (13) l'adsorption du mercure sur la chabazite n'est pas importante à la température ambiante en l'absence d'oxygène. Puisque toutes les opérations ont été faites dans le vide ces effets ont été négligés.

TABLEAU I

Influence de la taille des pores des zéolithes sur la diffusion des hydrures de bore.

Produit Adsorbé	Zéolithe	$\frac{x\ (cm^2)}{m (g.)}$	Temps nécessaire à l'équilibre
B_2H_6	mordénite	0,1	90 % en 0,5 mm
	4 Å	0,3	— 3,0 mn
	Chabazite	28,5	— 8 heures
	5 Å	34,0	— 0,5 mn
	13 Å	46,4	— 0,5 mn
B_5H_9	4 Å	zéro	
	Chabazite	zéro	
	5 Å	1,2	— 3,5 mn
	13 Å	36,4	— 4 —
$B_{10}H_{14}$	Chabazite	zéro	
	5 Å	zéro	—
	13 Å	18,6	— 3 heures

Pression d'équilibre finale :
Diborane (10 cm)
Pentaborane (6,6 cm) } toutes à la température ambiante.
Décaborane (0,01 cm)

Tamis moléculaire de 13 Å.

Le tamis moléculaire de 13 Å possède des vides intercristallins reliés les uns aux autres, dont les ouvertures ont 13 de Å diamètre ([14]). Puisque le petit axe des hydrures de bore étudiés est plus petit que 13 Å, tous les trois devraient être adsorbés.

Tous les trois sont adsorbés plutôt rapidement. La sorption n'est pas instantanée par suite du temps mis par le diborane et le pentaborane pour se volatiliser lorsqu'on a retiré l'azote liquide. Puisque la pression de vapeur du décaborane est très faible à la température ambiante, un temps appréciable est exigé pour que le décaborane diffuse à la surface des zéolithes.

Avec le diborane et le pentaborane, on a trouvé que la sorption n'était pas complètement réversible. Ceci est dû au fait que les hydrures réagissent très facilement avec l'eau ([15]). Ainsi, quand l'hydrure est adsorbé la première fois, l'eau qui n'a pas été enlevée dans le dégazage réagit avec l'hydrure de bore pour former une liaison borane-oxygène comme l'a décrit Shapiro ([15]) et qui n'est pas supprimée par le pompage. Environ 50 % de l'hydrure de bore a été désorbé. Lorsque l'hydrure qui n'a pas réagi a été désorbé, des poids de diborane et de pentaborane correspondant respectivement à 96 et 98 % des quantités pompées ont été réadsorbés. Ensuite, 95,7 % de diborane et 94,6 % du pentaborane réadsorbés ont pu être désorbés. Ainsi la surface est réversible lorsque la déshydratation est rendue complète par la réaction d'une eau résiduelle avec les hydrures. Le décaborane, cependant, ne disparaît pas par pompage en quantité mesurable. Ceci n'est certainement pas dû à la réactivité du décaborane avec l'eau résiduelle puisque le décaborane réagit très lentement avec l'eau à la température ambiante ([16]). La valeur de x/m pour le décaborane sur le tamis moléculaire de 13 Å est du même ordre de grandeur que pour le décaborane sur alumine-silice. Cependant, le décaborane adsorbé sur alumine-silice peut être rapidement désorbé et la même quantité réadsorbée. Les forces qui maintiennent le décaborane à la surface doivent alors être plus fortes sur le tamis de 13 Å que sur alumine-silice. Cette forte attraction pour le décaborane peut être due à l'affinité des zéolithes pour les molécules polaires ([17]). Le décaborane a un grand moment dipolaire de 3,52 debyes ([18]).

C'est le type de comportement que l'on pourrait attendre du tamis de 13 Å par suite de la grande dimension de ses pores. Cette dimension est plusieurs fois plus grande que les dimensions moléculaires des molécules, de sorte que l'on pourrait s'attendre à la disparition de certaines propriétés particulières aux tamis moléculaires. Par conséquent, on ne devrait pas observer une vitesse lente d'adsorption ni une spécificité pour les premiers termes de la série des hydrures de bore.

Chabazite.

Le diamètre effectif du pore de chabazite est approximativement 4,9 Å ([19]) puisque les hydrocarbures normaux sont adsorbés avec une certaine énergie d'activation et que les hydrocarbures ramifiés ne sont pas adsorbés.

Si l'on porte x/m en fonction du temps pour le diborane sur la chabazite, on voit que la vitesse de sorption dépend de la température de l'adsorbant, et de la concentration du produit déjà adsorbé. Ce comportement est caractéristique d'un processus dans lequel la vitesse de diffusion à travers le réseau détermine la vitesse globale.

La sorption du diborane sur la chabazite est un phénomène de diffusion puisqu'elle obéit à la « loi de diffusion parabolique » ([19]), $z = \frac{Q_t}{Q_\infty} = k\sqrt{T}$ pour des valeurs de z plus petites que 0,2 (fig. 1). Le diborane obéit à cette loi pour 20 cm de pression sur la chabazite à 0° et 20 °C. Cependant, k varie linéairement avec la constante de diffusion, qui décroît quand

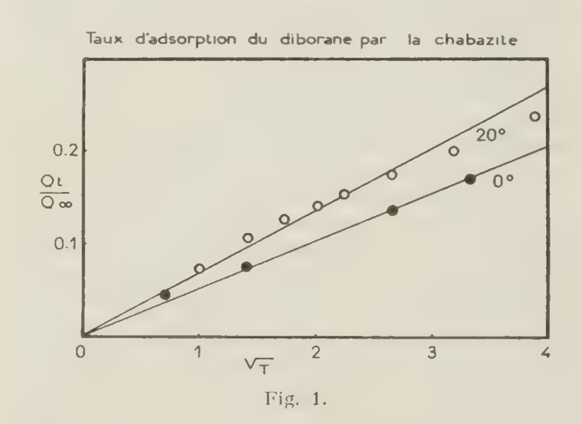


Fig. 1.

z croit; au delà de $z = 0,2$, l'équation n'est plus applicable.

Aussi, en utilisant la méthode ébauchée par Barrer pour trouver l'énergie d'activation apparente, pour $Q_t = 6,5$, E_A est 4,1 Kcal/mole par la méthode 1 et 3,6 kcal/mole par la méthode 2; et augmente en même temps que Q_t. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des hydrocarbures de dimensions analogues. L'éthane est adsorbé rapidement à la température ambiante et le propane a une énergie d'activation de 6,7 Kcal par la méthode 2, d'après Barrer. La cinétique de l'adsorption est attribuée à un simple phénomène

de diffusion et la sorption est de nature physique.

Des essais pour désorber le diborane n'ont pas abouti. 25,4 seulement du diborane adsorbé fut désorbé en 24 heures. Cette non-réversibilité du diborane peut s'expliquer en partie par la réaction du diborane avec l'eau résiduelle. On a effectué l'expérience suivante pour déterminer la quantité d'eau enlevée à la chabazite pendant le dégazage. La méthode de LAMB et WOODHOUSE [20] pour l'hydration de la chabazite a été suivie; c'est-à-dire que la chabazite, qui traverse le tamis de mailles 10 U.S. et se trouve retenue par le tamis de maille 14 était hydratée en présence d'acide sulfurique à 24 % à 20 °C pendant une semaine. Cette chabazite totalement hydratée renferme 22,28 % de son poids en eau.

La diminution de longueur du ressort pendant le dégazage donnait le poids de l'eau perdue dans les conditions de ce dégazage. On a trouvé que 88 % de l'eau était perdue. Ceci correspond à peu près à une molécule d'eau résiduelle pour chaque molécule de diborane adsorbé. Une partie du diborane adsorbé peut être désorbée, de sorte que le rapport de l'eau au diborane doit être plus grand que celui qui correspond au diborane en ayant réagi.

Puisque le diamètre structural du pore de chabazite est moindre que pour les pores de 5 [14] et 13 Å, le diborane ne disparaît pas aussi facilement que sur ces surfaces.

On a pensé que la raison pour laquelle le diborane ne pouvait pas être désorbé était peut-être due à cette propriété souvent notée avec les zéolithes, que les températures de désorption sont beaucoup plus hautes que pour les autres adsorbants. On a donc recherché l'effet de la température sur la désorption. Les pourcentages indiqués sont les quantités de diborane adsorbé qui peuvent être enlevées. Après une heure à la température ambiante, 19,6 % a disparu et au bout de 24 heures, 25,4 %. L'appareil a été ensuite chauffé à 45° pendant 7 heures et 4,7 % de plus a disparu. Ainsi l'on peut voir que la température a peu d'effet sur la désorption et la faible diminution apparente de x/m peut être attribuée au dégagement d'hydrogène provenant de la pyrolyse du diborane à ces températures élevées.

Au cours de l'étude de l'adsorption on a remarqué l'apparition d'un gaz qui ne se condensait pas dans l'azote liquide et qui était probablement de l'hydrogène provenant de la réaction du diborane avec l'eau résiduelle de la chabazite. Ainsi la non-réversibilité peut être nettement attribuée à la réaction du diborane avec l'eau sur la surface.

Comme on pouvait s'y attendre, le pentaborane et le décaborane n'ont pas été adsorbés sur la chabazite puisque leurs dimensions critiques sont plus grandes que le diamètre effectif du pore de la chabazite.

Tamis moléculaire de 5 Å.

Le diamètre effectif du pore du tamis moléculaire de 5 Å est de 5-5,5 Å [14]. Dans le système volumétrique et dans le système à ressort les résultats pour le diborane s'accordent parfaitement. Le petit axe du diborane est plus petit que 5 Å, de sorte qu'il est facilement adsorbé. Cependant, puisque le diamètre de structure des pores est plus grand que celui d'un pore de la chabazite, la grande énergie d'activation nécessaire à la diffusion à travers un pore n'est pas forcément la même que pour la chabazite. Ainsi l'adsorption est rapide et atteint 90 % en une demi-minute à 20°. Quand l'adsorbant est à — 64°,6, la vitesse est plus faible (76% en 1/2 mn et 96% en 1 mn) mais encore trop grande pour permettre une évaluation quantitative de l'énergie d'activation. Cependant, puisque les vitesses sont grandes, on a pu obtenir des résultats pour une série de températures et de pressions ainsi que les isobares (Tableau II). Ce tableau montre les tendances habituelles de l'adsorption physique; x/m augmente quand la pression augmente et quand la température décroît. Il faut dix minutes pour atteindre l'équilibre après chaque changement de température. Cette sorption est de nature physique puisque x/m décroît lorsque la température croît comme le montre le tableau I.

TABLEAU II

$\frac{v\,(\mathrm{cm}^3)\,(\mathrm{S.T.P.})}{m\,(\mathrm{g})}$

Temp. °C :	— 64,6	— 30,0	0	20,0
Pression (cm)				
10 —	51,3	45,9	38,7	34,0
20 —	55,6	49,7	43,4	39,4
30 —	59,8	53,2	45,9	41,2
40 —	63.5	58,4	48,6	45,1

Le diborane se comporte de même sur le tamis de 5 Å et sur celui de 13 Å, son action étant réversible après un séchage complet de la surface avec du diborane. Cependant, 60 % environ du diborane originellement adsorbé a pu être désorbé. Cette grande différence pour la quantité de diborane qui peut être désorbé du tamis moléculaire de 5 A et de la chabazite peut s'expliquer par la différence en teneur d'eau après dégazage. Le tamis moléculaire de 5 Å contient 24,5% en poids d'eau [23] et 97% de cette eau est enlevée dans les conditions du dégazage. Ainsi, le tamis moléculaire de 5 Å contient beaucoup moins d'eau susceptible de réagir avec le diborane que la chabazite et, par conséquent, beaucoup plus de diborane adsorbé dans la première adsorption peut être désorbé.

Comme on s'y attendait, le pentaborane et le décaborane n'ont pas été adsorbés sur le tamis de

5 Å puisque leurs dimensions critiques sont plus grandes que le diamètre effectif des pores du tamis.

Tamis moléculaire de 4 Å.

Les diamètre effectifs des pores de la mordénite ([21]) et du tamis de 4 Å ([14]) sont d'environ 4 Å. Aucun hydrure de bore n'a été adsorbé sur ces surfaces.

On a noté que l'énergie d'activation relative à l'adsorption du diborane par la chabazite est plus petite que celle du propane qui n'est adsorbé rapidement qu'aux températures égales ou supérieures à 100°. Cependant, l'éthane est adsorbé rapidement à la température ambiante, ce qui indique que le diamètre des molécules de diborane est plus grand que le diamètre 4,2 Å de l'éthane. L'éthane et l'éthylène sont adsorbés sur la mordénite et le tamis de 4 Å, tandis que le propane n'est pas adsorbé sur la mordénite et se trouve seulement à l'état de traces sur le tamis de 4 A.

La dimension apparente des pores du tamis moléculaire de 4 Å varie entre 4,2 et 4,75 A puisqu'il adsorbe l'éthane et non le cyclopropane (4,75 A) ([14]). La dimension critique du diborane est 4,46 A. Puisqu'il n'est pas adsorbé, la taille apparente du pore du tamis moléculaire de 4 Å doit être comprise entre 4,2 et 4,46 Å.

La dimension du pore du tamis moléculaire de 5 Å est 5 — 5,6 Å et, puisque le pentaborane n'est pas adsorbé, la dimension apparente du pore doit être comprise entre 5 et 5,51 Å. Puisque la dimension apparente du pore de la chabazite est plus petite que celle du tamis moléculaire de 5 A, on s'attendait à la non-adsorption du pentaborane sur la chabazite.

Ainsi, pour qu'un hydrure de bore soit adsorbé par un zéolithe, il faut que ses dimensions soient plus petites que le diamètre effectif des pores du zéolithe.

BIBLIOGRAPHIE

(2) H. C. Beachell et H. S. Veloric. — *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 102.
(3) H. C. Beachell et K. R. Lange. — *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 307.
(4) S. Brunauer. — *The adsorption of gases and vapors* Princeton University Press, Princeton, New-Jersey 1943, p. 366.
(5) G. V. Mc Carty et G. G. L. Smith, Mc. Donald. — *Anal. Chem.*, 1954, 2 , 1027.
(6) I, Shapiro, H. G. Weiss, M. Schmich, G. Skolnik et G. B. L. Smith. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 901.
(7) R. C. Lord et E. Nielson. — *J. of. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1.
(8) R. N. Pease. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1196.
(9) McBain et A. M. Bakr. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 693.
(10) A. Stock et E. Kuss — *Ber.* 1923, 56, 789.
(11) W. N. Lipscomb. — *J. Chem. Physics.*, 1954, 22, 985.
(12) L. Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, 2e Edition, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 0 1940, 189.
(13) R. M. Barrer. — *Trans. Far. Soc.*, 1948. 44, 1001.
(14) D. W. Breck, W. G. Eversale et R. M. Milton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2338.
(15) Shapiro et H. G. Weiss. — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 219.
(16) W. H. Hill et M. S. Johnston. — *Anal. Chem.*, 1955 27, 1300.
(17) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed et T. L. Thomas. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78. 5963.
(18) A. W. Laubengayer et R. Bottei. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1618.
(19) R. M. Barrer et D. A. Ibbitson. — *Trans. Far. Soc.*, 1944, 40, 206.
(20) A. B. Lamb et J. C. Woodhouse — *J. Am. Chem. Soc.*, (1936), 58, 2637.
(21) R. M. Barrer. — *Quar. Reviews.*, 1949, 3, 293.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA SORPTION DUE A LA DIFFUSION A PARTIR D'UNE SOLUTION COULANT A TRAVERS UNE MASSE DE FIBRES (LE SORBANT).

par Bertil OLOFSSON

[*Institut Suédois pour la Recherche Textile, Gothenburg, Suède*]

SOMMAIRE

Dans le modèle physique d'une solution s'écoulant à travers un sorbant de fibres en paquet, nous devons considérer la concentration c du soluté dans la solution aussi bien que la concentration s du soluté dans le sorbant. Ces variables sont fonction à la fois du temps (t) et de l'espace (x = coordonnée dans la direction d'écoulement). Ce système est décrit par :

1° L'équation de conservation de la masse pour le soluté (une relation entre $\frac{\partial s}{\partial t}$, $\frac{\partial c}{\partial x}$ et $\frac{\partial c}{\partial G}$ convenant dans la plupart des cas).

2° Une équation relative à la vitesse de sorption, donnant $\frac{\partial s}{\partial G}$ en fonction de s, c et, éventuellement, les dérivés de c par rapport au temps.

3° Des conditions initiales et limites.

La deuxième relation est généralement inconnue parce que $\frac{\partial s}{\partial t}$ est due à plusieurs perturbations de l'état d'équilibre $s = f(c)$ (l'isotherme de sorption). Plus importants, cependant, sont les processus de diffusion dans les fibres. Outre le coefficient de diffusion dans la fibre D qui décrit bien les conditions à l'intérieur de la fibre, un paramètre $L = \frac{D_b}{D}\frac{a}{\delta}$ peut être introduit où D_b est le coefficient de diffusion sur unec ouche superficielle d'épaisseur δ (due au liquide immobilisé ou aux propriétés spécifiques de la surface de la fibre), a étant le rayon de la fibre. Dans cet article, on établit une relation 2° par application du principe de superposition classique. La forme finale de 2° édpend de la grandeur de L, les cas extrêmes $L = 0$ et $L = \infty$ correspondant aux cas où les processus déterminant la vitesse sont respectivement la diffusion de surface et la diffusion intérieure.

On propose aussi un principe expérimental convenable pour obtenir 2°, et les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats théoriques.

Symboles utilisés.

c = concentration du soluté dans la solution ($M.\ L^{-3}$)

s = concentration du soluté dans le sorbant (mouillé) ($M.L^{-3}$).

t = coordonnée de temps (T).

x = coordonnée d'espace (direction de l'écoulement dans le paquet de fibres) (L).

v = vitesse (linéaire) de l'écoulement ($L.\ T^{-1}$).

$\alpha = \text{porosité} = \dfrac{\text{volume de pore}}{\text{volume total mouillé}}$.

$G = \dfrac{\text{poids des fibres mouillées}}{\text{volume du paquet de fibres}} = \rho(1 - \alpha)\ (M.L^{-3})$.

ρ = densité de la fibre mouillée ($M.L^{-3}$) ($\rho \simeq 1$).

$u = t - \dfrac{\alpha x}{v}$ (T) coordonnée de « temps réduit ».

M_s = masse totale de fibre dans un système technique (M).

V_c = volume total de la solution dans un système technique (L^3).

a = rayon de la fibre (cylindre circulaire) (L).

r = coordonnée radiale de la fibre (L).

$s = f(c)$ = isotherme de sorption.

$s = R.\ c$ = isotherme de sorption linéaire.

D = coefficient de diffusion à l'intérieur de la fibre ($L^2.\ T^{-1}$).

c_o = concentration initiale ($s_o = R.c_o$).

c_1 = concentration externe constante (dans la solution coulant librement).

D_b = coefficient de diffusion à la surface de la fibre ($L^2.\ T^{-1}$).

δ = épaisseur de la couche superficielle immobilisée (avec une constante de diffusion D_b) (L).

$L = \dfrac{D_b}{D} \cdot \dfrac{a}{\delta}$.

$\gamma = \dfrac{D}{(R+1)a^2}$ (T^{-1}).

β_n = racines de l'équation de Bessel (11) ($0 \leqslant \beta_1 < \beta_2 < \beta_3 \ldots$).

τ = coordonnée de temps pour les stades de superposition momentanés ($0 \leqslant \tau \leqslant t$).

F = fonction considérée en appliquant le principe de Duhamel.

f_1, f_2 = fonctions arbitraires de τ.

A_p, γ^t, $A_p{}^o$ = quantités données par (27) et (27').

K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 = quantités données par (34) — (38).

φ = fonction définie par (41).

Introduction.

Une importante méthode de teinture et apprêtage des matières textiles consiste à faire circuler une solution de colorant à travers une masse compacte de fibres. En faisant varier les concentrations de colorant et de produits auxiliaires, la vitesse d'écoulement, la température, etc..., un tel processus peut être réglé de façon à avoir une distribution finale de colorant aussi uniforme que possible. Le présent auteur a publié ailleurs (5) une discussion théorique détaillée de ces procédés. Ici on prendra surtout en considération l'importance de la diffusion dans la fibre.

Formulation mathématique.

On admet que le paquet de fibres a une section transversale égale à l'unité. Prenons comme une des variables la concentration c du soluté (colorant) dans la solution et comme autre variable la concentration s de soluté (absorbé) dans la fibre. Les concentrations s et c sont des fonctions du temps t et aussi de la position x dans le paquet (x = coordonnée dans la direction de l'écoulement). Un tel système est décrit par :

a) L'équation de conservation des masses pour le soluté, dont une forme appropriée est [voir (5)].

$$v\frac{\partial c}{\partial x}+\alpha\frac{\partial c}{\partial t}+G\frac{\partial s}{\partial t}=0 \qquad (1)$$

ou bien

$$v\frac{\partial c}{\partial x}+G\frac{\partial s}{\partial u}=0 \qquad (2)$$

$$u=t-\frac{\alpha x}{V} \qquad (2')$$

Ici v est la vitesse d'écoulement, α la porosité du paquet mouillé

$$\alpha=\frac{\text{volume de pore}}{\text{volume total}},$$

et

$$G=\frac{\text{masse de fibre}}{\text{volume total}}=\rho(1-\alpha),$$

ρ étant la densité de la fibre mouillée. u est défini par (2′) comme une coordonnée de « temps réduit »

b) Une équation pour la vitesse de sorption, donnant $\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{\partial s}{\partial u}$ comme une fonction de s, c et peut-être des dérivées par rapport au temps de c.

c) Les conditions initiale et aux limites. Pour $t=0$ nous avons $s=s_0=f(c_0)$ pour tous les x, si le paquet est initialement en équilibre stable avec a concentration du soluté c_0. Une condition à la limite de signification pratique peut s'écrire

$$\int s\,dM_s+\int c\,dV_c=\text{constante} \qquad (3)$$

ce qui signifie que la quantité totale de soluté dans le système fermé ne change pas avec le temps (M_s comprend la masse de la fibre, V_c les pores et l'espace liquide libre).

Maintenant la forme de l'équation (*b*) dépend des processus significatifs transitoires de la sorption. Dans cet article, nous discuterons de l'influence de la diffusion à travers les frontières du liquide et à l'intérieur des fibres, car ceci doit jouer un rôle important dans la détermination du temps de la sorption.

L'équation de diffusion.

Comme modèle de fibre, prenons une fibre cylindrique longue circulaire de rayon a. A l'intérieur de la fibre la concentration de « diffusion libre » c_r varie avec le temps t et la coordonnée radiale r. Il y a aussi une concentration s_r de « sorption instantanée », liée à c_r par l'isotherme de sorption réelle qui est approximativement une ligne droite, donc

$$s_r=R.c_r. \qquad (4)$$

Admettons aussi que le coefficient de diffusion D dans la fibre soit indépendant de la concentration, ce qui donne l'équation de diffusion

$$D\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_r}{\partial r}\right)=\frac{\partial c_r}{\partial t}+\frac{\partial s_r}{\partial t}=\frac{\partial c_r}{\partial t}(1+R). \qquad (5)$$

Pour tenir compte du transfert de masse dû à l'écoulement, introduisons un autre coefficient de diffusion D_b qui est supposé déterminer la diffusion à travers une « couche superficielle immobilisée » du liquide, ayant une épaisseur δ qui décroît lorsque la vitesse croît. Nous avons donc la condition limite

$$D_b\frac{c_1-c_a}{\delta}=D\left(\frac{\partial c_r}{\partial r}\right)_{r=a} \qquad (6)$$

où nous avons aussi admis que le gradient de concentration $\frac{c_1-c_a}{\delta}$ dans la couche liquide est constant à travers toute cette mince couche, la concentration de « flux libre » dans la solution étant c_1.

Il faut noter que la couche limite peut être soit une couche de la surface de la fibre elle-même (qui a souvent des propriétés de diffusion spéciales) soit une couche liquide et une couche superficielle combinées.

Admettons de plus qu'à l'état initial

$$t=0 \text{ on a } c_r=c_0 \text{ ou } s_r=R.c_0 \text{ pour } 0<r<a \qquad (7)$$

L'équation (5) avec les conditions (6) et (7) se résout par les méthodes habituelles (par séparation des variables dans (5) et détermination des constantes arbitraires par substitution dans (6) et (7), voir CRANK [2]).

Donnons immédiatement le résultat final sous la forme

$$c_r = c_0 + (c_1 - c_0)\left|1 - \sum_n^{\infty} \frac{2LJ_0(r\beta_n/a)}{(\beta_n^2 + L^2)J_0(\beta_n)} \exp(-\gamma\beta_n^2 t)\right| \quad (8)$$

Ici la signification des paramètres L et γ est

$$L = \frac{D_b}{D} \cdot \frac{a}{\delta} \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{D}{(R+1)a^2} \quad (10)$$

et les valeurs de $\beta_n (0 < \beta_1 < \beta_2)$ sont les racines de l'équation

$$\beta_n J_1(\beta_n) - LJ_0(\beta_n) = 0 \quad (11)$$

$J_0(\beta_n)$ et $J_1(\beta_n)$ sont des fonctions de BESSEL de β_n d'ordre 0 et 1.

La concentration totale interne pour r est

$$c_r + s_r = (R+1)c_r \simeq Rc_r = s_r \quad (12)$$

car R est généralement $\gg 1$.

Nous sommes aussi intéressés par la concentration moyenne de la fibre s qui est définie par

$$s = \frac{\int_0^a (s_r + c_r) 2\pi r\, dr}{\int_0^a 2\pi r\, dr} = \frac{2}{a^2}(R+1)\int_0^a c_r r\, dr \quad (13)$$

Si l'on intègre (8) on obtient :

$$s = (R+1)\left\{c_0 + (c_1 - c_0)\left[1 - \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp(-\gamma\beta_n^2 t)\right]\right\} \quad (14)$$

On obtient une relation importante en faisant $t = 0$ dans (14), ce qui donne $s = (R+1)c_0$, conformément à (7) et

$$\sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} = 1. \quad (15)$$

Effet d'une concentration externe variant avec le temps.

Remplaçons maintenant la concentration constante externe c_t par une concentration dépendant du temps $c_t = c$. Considérons deux méthodes différentes pour obtenir l'effet de la sorption.

Méthode I. Méthode de superposition directe.

Cette méthode a déjà été utilisée par GLUECKAUF [3] pour l'état quasi-stationnaire dans un autre problème de diffusion. Nous admettrons ici que la concentration externe est $c_{\tau - d\tau}$ pour un intervalle de temps $\tau - d\tau \to \tau$. Au temps τ il y a un changement de concentration graduel de $c_{\tau - d\tau}$ à c_τ pour l'intervalle de temps $\tau \to \tau + d\tau$. Considérons maintenant l'effet de ces stades de concentration sur la sorption à un temps quelconque $t > \tau$. Par superposition, nous entendons que l'effet de sorption du stade c_τ de concentration est calculé comme la somme de l'effet du niveau de concentration c_τ agissant pendant le temps $\tau \to t$ et de l'effet du niveau de concentration égal et opposé $(-c_\tau)$ agissant pendant le temps $\tau + d\tau \to t$. Ainsi à partir du temps τ le stade de concentration « apparaissant » c_τ et le stade de concentration « disparaissant » $c_{\tau - d\tau}$ donnent la concentration résultante $c_\tau - c_{\tau - d\tau}$ agissant pendant le temps $t - \tau$. Maintenant l'équation (14) donne cet effet de sorption si le stade de concentration $c_1 - c_0$ est remplacé par $c_\tau - c_{\tau - d\tau}$ et si t est remplacé par $t - \tau$.

Nous obtenons

$$s_{(\tau)} = (R+1)\left\{c_0 + (c_\tau - c_{\tau - d\tau})\left[1 - \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp(-\gamma\beta_n^2)(t - \tau)\right]\right\}$$

où l'on admet que la c_0 initiale apporte une contribution indépendante du temps. L'effet total au temps t pour tous les stades de concentrations s'obtient par intégration par rapport à τ pour l'intervalle $0 \to t$. Posons aussi

$$c_\tau - c_{\tau - d\tau} = d\tau\left(\frac{\partial c}{\partial \tau}\right) = d\tau\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau$$

nous obtenons

$$s = (R+1)\left\{c_0 + \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau \left(1 - \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp[-\gamma\beta_n^2(t - \tau)]\right) d\tau\right\}$$

ou en intégrant le premier terme

$$s = (R+1)\left\{c - \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau \exp[-\gamma\beta_n^2(t - \tau)] d\tau\right\} \quad (16)$$

Pour avoir une relation du type b) dont nous avons parlé plus haut, calculons aussi la dérivée de

(16); nous obtenons :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = (R+1)$$

$$\left\{\frac{\partial c}{\partial t} - \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2+L^2)}\left[\frac{\partial c}{\partial t} - \gamma\beta_n^2 \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau \exp[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)]d\tau\right]\right\}$$

ou en se servant de (15)

$$\frac{\partial s}{\partial t} = (R+1)\gamma$$

$$\sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2+L^2} \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau \exp[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)]\, d\tau \quad (17)$$

Avant de transformer (16) et (17), considérons la deuxième méthode de calcul.

Méthode II. Application du principe de Duhamel.

Le principe de DUHAMEL est une théorie mathématique, déduite de considérations de superposition, qui est souvent utilisée pour calculer les effets du temps et qui correspond au « Faltung theorem » dans le calcul opérationnel de Laplace. Avec les légères modifications exigées par notre sujet, utilisons la formule de CARLSLAW-JAEGER (1).

Si $s_r^o = F(r, t)$ représente la concentration « sorbée » dans une fibre où la concentration initiale est zéro alors que la concentration externe (« libre ») est prise égale à l'unité (en unités de concentration de sorption), alors la solution du problème, lorsque la concentration externe a la valeur c_t(ou $s_t = (R+1)c_t$) est donnée par

$$s_r = \int_0^t (R+1)c_\tau \frac{\partial}{\partial t} F(r,\ t-\tau)\, d\tau.$$

Pour appliquer ce principe transformons (8) et (12).

Nous substituons :

$$\frac{s_{r1}{}^0}{(R+1)c_1} = 1 - \sum_n^{\infty} \frac{2LJ_0(r\beta_n/a)}{(\beta_n^2+L^2)J_0(\beta_n)} \exp(-\gamma\beta_n^2 t) \quad (18)$$

$$\frac{s_{r2}}{(R+1)c_0} = \sum_n^{\infty} \frac{2LJ_0(r\beta_n/a)}{(\beta_n^2+L^2).J_0(\beta_n)} \exp(-\gamma\beta_n^2 t \quad (19)$$

et obtenons alors

$$s_r = s_{r1}{}^0 + s_{r2} \quad (20)$$

Nous trouvons que $c_{r1}^o = s_{r1}^o\ (R+1)$ satisfait à (5) et à (6) mais ne satisfait à la condition initiale (7) que si $c_0 = 0$. $c_{r2} = s_{r2}/(R+1)$ satisfait à (5) et (7) mais ne satisfait à la condition à la limite (6) que si $c_1 = 0$. Donc s_{r2} n'est pas influencé par la variation de c_t et donne un simple terme d'addition au résultat final.

Posons alors $F(r,\ t) = \dfrac{s_{r1}^o}{(R+1)c_1}$ tiré de (18). Il est facile de confirmer que $F(r, t)$ satisfait aux conditions formulées dans le principe de Duhamel ci-dessus. Conformément à cette formulation nous obtenons alors la concentration sorbée en fonction du temps

$$\frac{s_{r1}}{(R+1)c_1} = \int_0^t \frac{(R+1)c_\tau}{(R+1)c_1} \frac{\partial}{\partial t} F(r, t-\tau)$$

En introduisant

$$F(r, t) = 1 - \sum_n^{\infty} \frac{2LJ_0(r\beta_n/a)}{(\beta^2{}_n+L^2)J_0(\beta_n)} \exp\ (-\gamma\beta^2{}_n t)$$

que l'on a tiré de (18) et en dérivant nous obtenons :

$$s_{r1} = (R+1).\gamma.2L \sum_n^{\infty} \frac{\beta_n^2 J_0(r\beta_n/a)}{(\beta_n^2+L^2)J_0(\beta_n)}$$

$$\int_0^t c_\tau \exp\ [-\gamma\beta_n^2(t-\tau)]d\tau \quad (21)$$

La concentration finale s_r est la somme de s_{r1} tiré de (21) et de s_{r2} tiré de (19). Calculons ensuite la concentration moyenne conformément à (13)

$$s = \frac{2}{a^2}\int_0^a s_r r dr$$

Nous obtenons

$$s = (R+1)\gamma \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2+L^2} \int_0^t c_\tau \exp\ [-\gamma\beta_n^2(t-\tau)]d\tau$$

$$+ (R+1)c_0 \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2+L^2)} \exp\ (-\gamma\beta_n^2 t) \quad (22)$$

Comme plus haut calculons également la dérivée

$$\frac{\delta s}{\delta t} = (R+1)\gamma . \sum_n^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2+L^2} \left\{ c - \gamma\beta_n^2 \int_0^t c_\tau \exp[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)]d\tau \right.$$

$$\left. - c_0 \exp(-\gamma\beta_n^2 t) \right\} (23)$$

Les différences entre (16) et (22) d'une part et (17) et (23) d'autre part sont dues à de petites différences dans nos hypothèses. Pour la suite du calcul, considérons deux cas

Cas A.

Le paramètre L, défini par (9), est grand (nécessairement $> 0{,}575$), ce qui signifie que la diffusion interne dans la fibre est le facteur le plus important pour déterminer la vitesse de sorption.

En intégrant partiellement par parties, nous obtenons la formule (f_1 et f_2 étant des fonctions arbitraires

de τ)

$$\int_0^t f_1 f_2 d\tau = f_1 \int_0^t f_2 d\tau - \frac{df_1}{dt} \int_0^t \int_0^\tau f_2 d\tau^2 + \frac{d^2 f_1}{\delta t^2} \int_0^t \int_0^\tau \int_0^\tau f_2 d\tau^3 - \cdots \quad (24)$$

Un développement de ce type a été utilisé par GLUECKAUF ([3]) quoique son évaluation ne tienne pas compte de façon correcte des limites de l'intégrale.

Appliquons le développement (24) à nos équations (16) et (17) d'une part et (22) et (23) d'autre part. Identifions f_1 dans (24) avec $\left(\frac{dc}{dt}\right)_\tau$ dans (16) et (17) et avec c_τ dans (22) et (23). Constantes à part, nous obtenons pour f_2 dans tous les cas

$$f_2 = \exp\left[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)\right]$$

et nous évaluons facilement les intégrales

$$\int_0^\tau \exp\left[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)\right] d\tau = \frac{\exp\left[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)\right] - \exp\left(-\gamma\beta_n^2 t\right)}{\gamma\beta_n^2} \quad (25)$$

$$\int_0^\tau \int_0^\tau \exp\left[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)\right] d\tau^2 = \frac{\exp\left[-\gamma\beta_n^2(t-\tau)\right] - \exp\left(-\gamma\beta_n^2 t\right)}{\gamma^2\beta_n^4} - \frac{\tau \exp\left(-\gamma\beta_n^2 t\right)}{\gamma\beta_n^2} \quad (26)$$

Définissons le symbole suivant

$$A_p^{\gamma t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2 \exp\left(-\gamma\beta_n^2 t\right)}{\beta_n^{2p}(\beta_n^2 + L^2)} \quad (27)$$

et pour $\gamma t = 0$

$$A_p^0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^{2p}(\beta_n^2 + L^2)} \quad (27')$$

Introduisons ces symboles dans les développements en séries.

De (16) nous tirons

$$s = (R+1)\Big\{c - \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{\gamma}(A_2^0 - A_2^{\gamma t}) + \frac{d^2c}{dt^2} \cdot \frac{1}{\gamma^2}\left[(A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - A_2^{\gamma t} \cdot \gamma t\right] - \frac{d^3c}{dt^3} \cdot \frac{1}{\gamma^3}\left[A_4^0 - A_4^{\gamma t}) - A_3^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_2^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2}\right] + \cdots\Big\} \quad (28)$$

et de (17)

$$\frac{ds}{dt} = (R+1)\Big\{\frac{dc}{dt}(A_1^0 - A_1^{\gamma t}) - \frac{d^2c}{dt^2} \cdot \frac{1}{\gamma}\left[A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - \gamma t \cdot A_1^{\gamma t}\right] + \frac{d^3c}{dt^3} \cdot \frac{1}{\gamma^2}\left[(A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - A_2^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_1^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2}\right] \cdots\Big\} \quad (29)$$

Si on multiplie (28) par γ et si on ajoute à (29), nous obtenons l'équation finale

$$\frac{ds}{dt} = \gamma[(R+1)c - s] + (R+1)\Big\{\frac{dc}{dt}\left[(A_1^0 - A_1^{\gamma t}) - (A_2^0 - A_2^{\gamma t})\right] - \frac{d^2c}{dt^2} \cdot \frac{1}{\gamma}\left[(A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - (A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t})\gamma t\right] + \frac{d^3c}{dt^3}\frac{1}{\gamma^2}\left[A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - (A_4^0 - A_4^{\gamma t}) - (A_2^{\gamma t} - A_3^{\gamma t})\gamma t - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t})\frac{(\gamma t)^2}{2}\right] - \cdots\Big\} \quad (30)$$

On fait les mêmes calculs pour la méthode II. Nous trouvons ici que l'équation (22) prend la forme

$$s = (R+1)\Big\{c_0 \cdot A_1^{\gamma t} + c(A_1^0 - A_1^{\gamma t}) - \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{\gamma}\left[(A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - A_1^{\gamma t} \cdot \gamma^t\right] + \frac{d^2c}{dt^2} \cdot \frac{1}{\gamma^2}\left[(A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - A_2^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_1^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2}\right] - \frac{d^3c}{dt^3}\frac{1}{\gamma^3}\left[(A_4^0 - A_4^{\gamma t}) - A_3^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_2^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2} - A_1^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^3}{6}\right] + \cdots\Big\} \quad (31)$$

et que l'équation (23) prend la forme

$$\frac{ds}{dt} = (R+1)\Big\{-c_0\gamma \cdot A_0^{\gamma t} + c\gamma \cdot A_0^{\gamma t} + \frac{dc}{dt}\left[(A_1^0 - A_1^{\gamma t}) - A_0^{\gamma t} \cdot \gamma t\right] - \frac{d^2c}{dt^2}\frac{1}{\gamma}\left|(A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - A_1^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_0^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2}\right| + \frac{d^3c}{dt^3}\frac{1}{\gamma^2}\left[(A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - A_2^{\gamma t} \cdot \gamma t - A_1^{\gamma t}\frac{(\gamma t)^2}{2} - A_0^{\gamma t} \cdot \frac{(\gamma t)^3}{6}\right] \cdots\Big\} \quad (32)$$

On obtient la forme finale (33) en multipliant (31) par γ et en ajoutant à (32) :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma\left[(R+1)c(A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t} + A_1^0) - s - (R+1)c_0(A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t}\right] + (R+1)\Big\{\frac{dc}{dt}\left[(A_1^0 - A_1^{\gamma t}) - (A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - (A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t})\gamma t\right] - \frac{d^2c}{dt^2}\frac{1}{\gamma}\left[(A_2^0 - A_2^{\gamma t}) - (A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - (A_2^{\gamma t} - A_2^{\gamma t})\gamma t - (A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t}) \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2}\right] + \frac{d^3c}{dt^3}\frac{1}{\gamma_2}\left[(A_3^0 - A_3^{\gamma t}) - (A_4^0 - A_4^{\gamma t}) - (A_2^{\gamma t} - A_3^{\gamma t})\gamma t - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t}) \cdot \frac{(\gamma t)^2}{2} - (A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t})\frac{(\gamma t)^3}{6}\right] \cdots\Big\} \quad (33)$$

Pour comparer les méthodes I et II donnons aux équations (30) et (33) une forme plus condensée en introduisant les symboles [$A_1^0 = 1$ conformément à (15)] :

$$K_1 = 1 + A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t} \quad (34)$$

$$K_2 = (A_1^0 - A_2^0) - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t}) \quad (35)$$

$$K_3 = (A_2^0 - A_3^0) - (A_2^{\gamma t} - A_3^{\gamma t}) - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t})\gamma t \quad (36)$$

$$K_4 = (A_3^0 - A_4^0) - (A_3^{\gamma t} - A_4^{\gamma t}) - (A_2^{\gamma t} - A_3^{\gamma t})\gamma t - (A_1^{\gamma t} - A_2^{\gamma t})\frac{(\gamma t)^2}{2} \quad (37)$$

$$K_5 = (A_0^{\gamma t} - A_1^{\gamma t})\gamma t. \quad (38)$$

TABLEAU I

$L = \infty$

γt	K_1	K_2	K_3	K_4	$K_2 - K_5$	$K_3 - \frac{1}{2} K_5 \gamma t$	$K_4 - \frac{1}{6} K_5 (\gamma t)^2$
0	∞	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,01	10,495	0,207	0,001	0,000	0,112	0,000	0,000
0,03	5.816	0,337	0,003	0,000	0,193	0,001	0,000
0,05	4,418	0,418	0,006	0,000	0,247	0,002	0,000
0,1	3,041	0,548	0,016	0,000	0,344	0,006	0,000
0,2	2,049	0,695	0,037	0,002	0,485	0,016	0,001
0,3	1,584	0,774	0,056	0,004	0,599	0,030	0,002
0,4	1,327	0,818	0,072	0,007	0,687	0,046	0,004
0,5	1,184	0,843	0,083	0,010	0,751	0,060	0,006
1,0	1,010	0,873	0,102	0,016	0,863	0,097	0,014
∞	1,000	0,875	0,104	0,017	0,875	0,104	0,017

Avec ces symboles écrivons l'équation finale (30) de la méthode directe de superposition (I) et

$$\frac{ds}{dt} = \gamma[(R+1)c - s] + (R+1)\left[K_2 \cdot \frac{dc}{dt} - K_3 \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d^2c}{dt^2} + K_4 \cdot \frac{1}{\gamma^2} \cdot \frac{d^3c}{dt^3} - \cdots\right] \quad (39)$$

l'équation finale (33) du principe de Duhamel (II)

$$\frac{ds}{dt} = \gamma[K_1(R+1)c - s - (K_1 - 1)(R+1)c_0] + (R+1)\left\{[K_2 - K_5] \cdot \frac{dc}{dt} - [K_3 - \frac{1}{2}K_5 \cdot \gamma t] \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d^2c}{dt^2} + [K_4 - \frac{1}{6}K_5(\gamma t)^2] \cdot \frac{1}{\gamma^2} \cdot \frac{d^3c}{dt^3} \cdots\right\} \quad (40)$$

Pour effectuer les calculs numériques, déterminons d'abord les valeurs de β_n pour une certaine valeur L dans (II). En réalité les six premières racines (les plus petites racines positives) de (II) sont données par Crank ([2]) pour une série de valeurs de L allant de 0 à ∞. Si l'on a besoin de plus de racines, on peut utiliser une méthode d'extrapolation en appliquant l'équation (15). On peut alors calculer les quantités $A_p^{\gamma t}$ de même que les coefficients figurant dans (39) et (40) pour une série de valeurs de γt. A titre d'exemple, considérons le cas extrême $L = \infty$, ce qui signifie que la diffusion en surface est infiniment rapide, comparée à la diffusion interne conformément à (9). Les valeurs de β_n sont alors données par $J_0(\beta_n) = 0$ conformément à (11) et les expressions (27) et (27′) prennent la forme

$$A_p^{\gamma t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^{2p}} \exp(-\gamma\beta_n^2 t) \quad \text{et} \quad A_p^0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^{2p}}$$

Les coefficients de (39) et (40) sont donnés dans le tableau I.

Évidemment les termes comprenant les dérivés de c dans (39) et (40) peuvent être considérés comme des termes de correction. En traçant le graphique des valeurs expérimentales de $\frac{ds}{dt}$ en fonction des valeurs de $[(R+1)c - s]$ on obtiendra une première valeur de γ conformément à (39). Si l'on utilise cette valeur de γ et que l'on calcule les termes de correction, un second graphique de

$$\frac{ds}{dt} - (R+1)\left\{K_2 \cdot \frac{dc}{dt} - \cdots\cdots\right\}$$

en fonction de $[(R+1)c - s]$ donnera une valeur de γ plus précise. On peut utiliser la même méthode pour étudier la façon dont (40) s'applique, mais ici nous devons déterminer d'abord une valeur approchée de γ pour avoir K_1 afin de tracer le graphique de $\frac{ds}{dt}$ en fonction de $[K_1(R+1)c - s - (K_1 - 1)(R+1)c_0]$. Nous donnons plus loin une démonstration de la façon dont (39) et (40) s'appliquent.

La différence entre les méthodes I et II est due à la façon différente dont on envisage l'état d'équilibre initial.

La convergence des développements en séries dépend de la grandeur des valeurs de β_n. Quand L décroît, toutes les racines de (11) décroissent. Pour obtenir des valeurs finies de $A_p^{\gamma t}$ dans (27) pour p croissant, les valeurs de β_n doivent être > 1. En fait la plus petite valeur de β_n est 2,4048 pour $L = \infty$ et 0 pour $L = 0$. La valeur limite $\beta_1 = 1$ correspond à $L = 0,575$. Nous ne pouvons donc pas utiliser

le développement en séries ici pour les petites valeurs de L et il faut utiliser une autre méthode de calcul.

Cas B.

Le paramètre L défini par (9) est petit, ce qui signifie que la diffusion superficielle est importante pour déterminer la vitesse de sorption.

Introduisons maintenant la plus petite racine β_1 de (11) dans la somme (15) pour obtenir sa contribution relative dans cette somme. La quantité

$$\varphi(L) = \frac{4L^2}{\beta_1^2(\beta_1^2 + L^2)} \tag{41}$$

est calculée dans le tableau II. Conformément à ces chiffres la contribution de toutes les autres valeurs de β_n dans $1 - \varphi(L)$ est très petite jusqu'à ce que L devienne assez grand. Dans la gamme des valeurs de L considérées ici, on a une bonne approximation en remplaçant la série des valeurs de β_n par β_1.

Pour la méthode I, combinons (16) et (17) et éliminons l'intégrale $\int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_\tau \exp[-\gamma\beta_1^2(t-\tau)]$ entre ces équations. Nous obtenons la relation simple

$$\frac{ds}{dt} = \gamma\beta_1^2[(R+1)c - s] \tag{42}$$

β_1^2 est aussi donné sur le tableau II.

Pour la méthode II éliminons l'intégrale

$$\int_0^t c_\tau \exp[-\gamma\beta_1^2(t-\tau)]d\tau$$

entre les équations (22) et (23); nous obtenons

$$\frac{ds}{dt} = \gamma\beta_1^2\left[\frac{4L^2}{\beta_1^2(\beta_1^2 + L^2)}(R+1)c - s\right]$$

ou en se servant de (41)

$$\frac{ds}{dt} = \gamma\beta_1^2[\varphi(L)(R+1)c - s] \tag{43}$$

Comme $\varphi(L) \approx 1$ pour de petites valeurs de L, la différence entre (42) et (43), c'est-à-dire entre les méthodes I et II, est maintenant négligeable.

A titre d'exemple considérons le cas extrême $L = 0$. Comme lorsque $\varphi(L) = 1$, $\beta_1 = 0$ et $\gamma \to \infty$, nous devons transformer (42) ou (43) en introduisant le coefficient de diffusion de surface D_b au lieu de γ. De (41) nous tirons

$$\beta_1^2/2L = \sqrt{\frac{1}{\varphi(L)} + \frac{L^2}{16}} - \frac{L}{4}.$$

Si ensuite on élimine D entre les équations (9) et (10) nous obtenons $\gamma = \frac{D_b}{\delta L a(R+1)}$

Nous trouvons alors

$$\gamma\beta_1^2 = \frac{2D_b}{\delta a(R+1)}\left(\sqrt{\frac{1}{\varphi(L)} + \frac{L^2}{16}} - \frac{L}{4}\right) \tag{44}$$

Il est très commode d'introduire (44) dans (42) et (43), la quantité

$$\sqrt{\frac{1}{\varphi(L)} + \frac{L^2}{16}} - \frac{L}{4}$$

étant tirée du tableau II. Pour $L = 0$, nous trouvons

$$\gamma\beta_1^2 = \frac{2D_b}{\delta a(R+1)}$$

ou

$$\frac{ds}{dt} = \frac{2D_b}{a\delta}\left[c - \frac{s}{R+1}\right]$$

Il est facile de déduire cette équation directement.

TABLEAU II

L	β_1	$\varphi(L)$	β_1^2	$\sqrt{\frac{1}{\varphi(L)} + \frac{L^2}{16}} - \frac{L}{4}$
0	0	1,0000	0,00000	1,0000
0,01	0,1412	(1.0012)	0,01994	0,9969
0,1	0,4417	0,9996	0,1951	0,9755
0,2	0,6170	0,9990	0,3807	0,9518
0,5	0,9408	0,9950	0,8851	0,8853
1,0	1,2558	0,9850	1,5770	0,7886
2,0	1,5994	0,9536	2,5581	0,6396
5,0	1,9898	0,8720	3,9593	0,3960
10,0	2,1795	0,8040	4,7502	0,2375
100,0	2,3809	0,7040	5,6687	0,0284
∞	2,4048	0,6917	5,7831	0,0000

Principe des expériences.

Pour les essais expérimentaux nous avons besoin des mesures de $\frac{ds}{dt}$ en fonction de s, c, etc... Mais il doit être très difficile d'obtenir des mesures directes dignes de confiance de s. Cependant dans ce qui suit, nous discuterons d'une méthode indirecte.

Admettons que le paquet soit initialement dans un état d'équilibre stable avec la solution de concentration libre c_0 ($s_0 = R.c_0$). Si alors une solution de concentration $c_1 \lesseqgtr c_0$ est forcée à travers le paquet de fibres, nous sommes en mesure de mesurer et d'inscrire la consentration du flux sortant en fonction du temps t. Mais on peut faire ces mesures pour des paquets de longueur différente, ce qui fait que c est aussi fonction de la coordonnée d'espace x.

A l'aide de la « carte » de c dans l'espace à deux dimensions $t - x$, nous obtenons directement les dérivés

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_x \quad \text{et} \quad \frac{dc}{dt} = \left(\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)_t$$

Et nous pouvons maintenant calculer à partir de l'équation (1) les valeurs correspondantes de $\frac{ds}{dt}$. Enfin en posant

$$\frac{ds}{dt} = \left(\frac{\Delta s}{\Delta t}\right)_x$$

nous pouvons aussi « faire la carte » de s par additions graduelles à partir de l'état initial. C'est par ces méthodes que nous avons l'intention d'étudier le comportement des colorants d'affinités diverses et les caractéristiques de la diffusion dans les paquets de fibres. Le système laine-acide fort a déjà été assez soigneusement étudié par GULLBRANDSON (travail non publié). Quelques données tirées de ses expériences ont été choisies et l'on a effectué des calculs conformément aux théories développées ici, afin d'avoir une idée de la façon dont elles s'appliquent.

Comparaison entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques.

Nous discuterons de quelques données expérimentales sur l'adsorption et la désorption de HBr sur la laine. Le paquet cylindrique considéré avait une longueur $x = 15{,}3$ cm, un diamètre de 1,6 cm et une porosité $\alpha = 0{,}84$. La vitesse d'écoulement linéaire était de 179 $cm.sec^{-1}$. On a déterminé comme décrit les valeurs de c, s, $\frac{ds}{dt}$, $\frac{dc}{dt}$, $\frac{d^2c}{dt^2}$, etc., à différents temps, identifiées sur le tracé des courbes qui étaient t (0), 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 12,0, 14,0, 16,0, 18, (20,0).

Sur les graphiques nous avons représenté

$$K_f(R+1)c + (K_f - 1)s_o - s$$

en fonction de $\frac{ds}{dt} - K_o$, où K_f et K_o avaient des valeurs différentes suivant l'équation à vérifier. Nous admettons aussi que la diffusion dans la fibre est la réaction déterminant le temps ($L = \infty$) car les expériences pour des valeurs de v plus grandes (248 $cm.sec^{-1}$) ne modifient pas le type des courbes obtenues.

Absorption (fig. 1).

Ici la concentration initiale est $c_o = s_o = 0$ et la concentration d'écoulement vers l'intérieur est $c = 552.10^{-5}$ $g.cm^{-3}$. En faisant $K_f = 1$ et $K_o = 0$, on obtient la première approximation de l'équation (39) (méthode I). Cette approximation est plus exacte quand on se rapproche de la valeur à l'équilibre ($t \to \infty$) $ds/dt = 0$. A l'état d'équilibre nous avons $R + 1 = \frac{s_\infty}{c_\infty} = 75$ et l'on utilise cette valeur de $R + 1$ pour les graphiques suivants. Nous obtenons maintenant la courbe 1 qui est approximativement linéaire ($\gamma \simeq 0{,}235$) pour t grand, mais dont la concavité augmente vers l'axe horizontal quand $t \to 0$. Posons maintenant

$$K_0 = (R+1)\left[K_2 \cdot \frac{dc}{dt} - K_3 \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d^2c}{dt^2} + K_4 \frac{1}{\gamma^2} \frac{d^3c}{dt^3}\right]$$

conformément à (39), avec K_2, K_3 et K_4 calculés pour $\gamma = 0{,}235$. Dans cette expression le terme en $K_2 \cdot \frac{dc}{dt}$ prédomine, mais pour t petit les autres termes ont de l'importance. Traçons la courbe 2 avec les valeurs de K_o calculées pour les temps considérés et $K_f = 1$. Cette courbe a une pente différente de celle de la courbe 1 ($\gamma \simeq 0{,}153$ quant $t \to \infty$), et, ce qui est spécialement intéressant, une convexité qui augmente vers l'axe horizontal quant $t \to 0$. Pour $t > 3$ mn, cette courbe se rapproche assez bien d'une ligne droite ($\gamma = 0{,}153$), mais pour des valeurs de t plus petites la courbe n'est pas acceptable car $\frac{ds}{dt} - K_o$ devient < 0 pour $t \simeq 1{,}2$ mn. Si nous retraçons la courbe 2 avec les valeurs de K_o calculées pour la nouvelle valeur de $\gamma = 0{,}153$, nous obtenons la même courbe, ce qui signifie que les valeurs de K_0 sont peu influencées par les variations de γ. Faisons maintenant les calculs conformément à la méthode II (équation 40). En choisissant $\gamma = 0{,}153$ nous calculons $K_f = K_1$ et traçons la courbe 3 pour $K_0 = 0$. Comme $K_1 \to 1$ pour $t \to \infty$, cette courbe se rapproche de la courbe 1 quand $t \to \infty$. Mais lorsque t décroît elle ne se courbe pas de la même façon (ni dans la même direction) que la courbe 1 mais se rapproche d'une ligne droite (également en dehors du graphique de la figure 1). La courbe 3 est en accord satisfaisant avec l'hypothèse de γ constant également pour les petites valeurs de t (en dépit de la valeur limite $K_1 \to \infty$ pour $t \to 0$). Enfin nous calculons

$$K_0 = (R+1)\left[(K_2 - K_5) \cdot \frac{dc}{dt} - \left(K_3 - K_5 \cdot \frac{\gamma t}{2}\right) \frac{1}{\gamma} \frac{d^2c}{dt^2} + \left(K_4 - K_5 \frac{(\gamma t)^2}{6}\right) \cdot \frac{1}{\gamma^2} \frac{d^3c}{dt^3}\right]$$

pour $\gamma = 0{,}153$ conformément à (40) et traçons la courbe 4 pour $K_f = K_1$. Ici encore la pente de la courbe est nettement différente de celle de la courbe 3 quand $t \to \infty$. La courbure de la courbe quand $t \to 0$ est la même, mais la tendance à l'inclinaison (indiquant que γ décroît lorsque t décroît) est plus marquée.

Désorption (fig. 2).

La concentration initialement sorbée correspond à l'état d'équilibre de l'expérience précédente, I qui est semblable à la courbe 1 de la figure 1, quoique sa courbure soit plus grande pour t grand et plus petite pour t petit. L'approximation linéaire est assez peu définie mais nous avons choisi la ligne

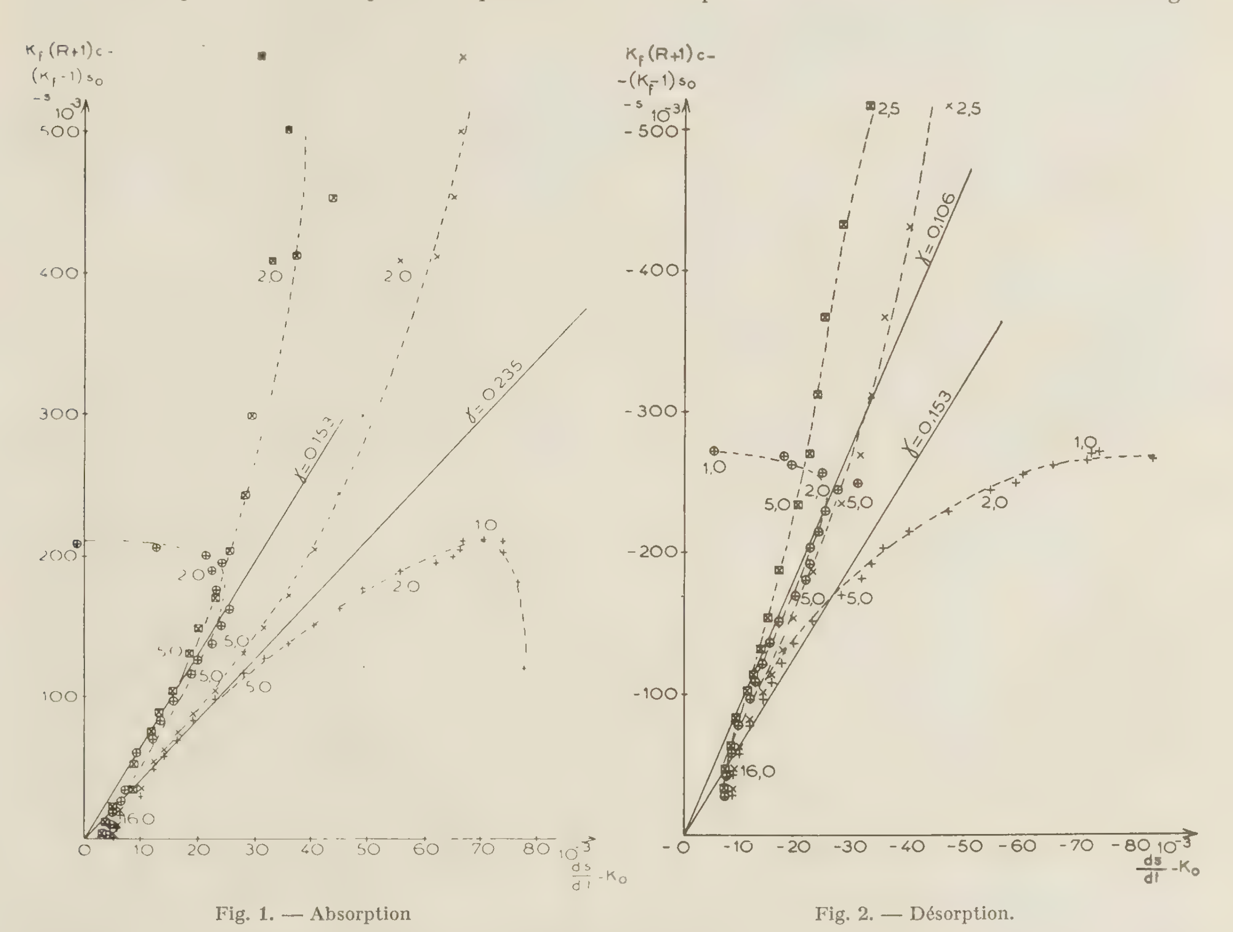


Fig. 1. — Absorption

Fig. 2. — Désorption.

Fig. 1 et 2. — Graphiques des données expérimentales sur la sorption d'une solution de HBr s'écoulant dans un paquet de fibres de laine

Méthode I, équation (39) $K_f = 1$.

$+ \ldots\ldots + K_0 = 0$, courbe 1,

$\oplus \ldots\ldots \oplus K_0 = (R + 1) \left[K_2 . \frac{dc}{dt} - K_3 . \frac{1}{\gamma} \frac{d^2c}{dt^2} + K_4 . \frac{1}{\gamma^2} \cdot \frac{d^3c}{dt^3} \right]$, courbe 2.

Méthode II, équation (40) $K_f = K_1$.

$\times \ldots\ldots \times$ $K_0 = 0$, courbe 3

$\boxtimes \ldots\ldots \boxtimes$ $K_5 = (R + 1) \left[(K_2 - K_5) \frac{dc}{dt} - (K_3 - \frac{1}{2} K_5 \gamma t) \frac{1}{\gamma} \frac{d^2c}{dt^2} + (K_4 - \frac{1}{6} K_5 (\gamma t^2) \cdot \frac{1}{\gamma^2} \frac{d^3c}{dt^3} \right]$ courbe 4.

Les chiffres aux points particuliers donnent les temps correspondants.

$s_o = (R + 1)c_o = 470{,}10^{-3}$ g.cm^{-3} et la concentration d'écoulement vers l'intérieur est $c = 0$. Traçons les mêmes types de courbes que ci-dessus en prenant $R + 1 = 75$ du cas de l'absorption.

En prenant $K_f = 1$ et $K_0 = 0$ conformément à l'équation (39) (méthode I), nous obtenons la courbe $\gamma = 0{,}153$. Pour $\gamma = 0{,}153$ calculons

$$K_0 = (R + 1) \left[K_2 \cdot \frac{dc}{dt} - \cdots \right]$$

conformément à (39) et traçons la courbe 2 avec $K_f = 1$. Ici encore la courbe se rapproche assez d'une

ligne droite, $t > 2$ donnant $\gamma = 0{,}106$. Pour t petit, la courbe n'est pas acceptable, car $\frac{ds}{dt} - K_0$ devient < 0 quand $t < 1{,}0$.

Appliquons maintenant la méthode II en prenant $K_f = K_1$ dans (40) et en calculant les valeurs de K_1 pour $\gamma = 0{,}106$. En faisant $K_0 = 0$ nous obtenons la courbe 3, qui se rapproche assez bien d'une ligne droite pour les valeurs de t grandes comme pour les valeurs de t assez petites. Enfin introduisons la correction

$$K_0 = (R+1)\left[(K_2 - K_5) \cdot \frac{dc}{dt} - \cdots\right]$$

pour $\gamma = 0{,}106$ conformément à (40) et traçons la courbe 4. L'approximation linéaire donne une valeur de γ encore plus petite, qui tend à décroître lorsque t décroît. Dans le cas de la désorption, aussi, nous trouvons que le terme correctif est peu influencé par les variations de γ, $\gamma = 0{,}153$ donnant à peu près les mêmes courbes que $\gamma = 0{,}106$.

Si l'on se sert de $\gamma = 0{,}106$ pour calculer K_0 dans le cas de l'absorption, les tracés de la courbe 4 de la figure 1 ne sont également que très peu modifiés.

Cependant l'isotherme de sorption de notre système n'est en réalité pas linéaire mais du type de Langmuir. Ceci signifie que $R + 1$ croît à vitesse croissante lorsque $c \to 0$. Le paramètre $\gamma = \frac{D}{a^2(R+1)}$ décroît de façon correspondante. L'effet de cette variation de $R + 1$ n'est pas très important dans une sorption en bain limité mais l'on obtient un effet apparent d'hystérésis entre l'absorption et la désorption pour la grandeur de γ[4].

Comme on admet que $\frac{D}{a^2}$ est constant, nous obtenons

$$[\gamma(R+1)]_{c'} = [\gamma(R+1)]_{c''}$$

Les valeurs de $R + 1$ sont tirées de l'isotherme de sorption à l'équilibre et pour l'état d'équilibre dans l'adsorption nous obtenons ici $R + 1 = 75$ et admettons $\gamma = 0{,}106$, ce qui donne donc $\gamma_{c'} = \frac{7{,}95}{(R+1)_{c'}}$, que l'on peut calculer pour les valeurs expérimentales de c'. On fait alors les calculs restants et les graphiques comme ci-dessus.

Pour le cas de l'adsorption, nous trouvons que $R + 1$ ne croît que légèrement depuis la valeur 75 à l'état d'équilibre, quand c décroît ($t \to 0$). Ce n'est que pour des temps très courts que cet accroissement est appréciable. A cause de cela, toutes les courbes se déplacent légèrement vers l'axe vertical à leur « extrémité aux temps courts ».

Ce changement n'a pas d'importance essentielle et nos résultats antérieurs sont vérifiés : à des temps petits la méthode I n'est pas satisfaisante mais les graphiques de la méthode II sont en accord avec la diminution prévue de γ.

Pour le cas de la désorption, nous trouvons un changement marqué de $R + 1$ avec le temps. En réalité à $t = 0$, $R + 1$ est $\simeq 100$ et croît ensuite vers $\simeq 350$ à l'équilibre. Nous avons trouvé auparavant (fig. 1 et 2) un effet apparent d'hystérésis entre l'absorption et la désorption (γ absorption $> \gamma$ désorption). En tenant compte du fait que $R + 1$ dépend de c, nous obtenons des valeurs de γ plus petites qu'avant (modification de la pente des courbes) surtout dans la partie des courbes proche de l'équilibre qui est utilisée pour les extrapolations linéaires. Et il y a aussi une modification de la pente pour les temps courts, ce qui suggère un accroissement de γ lorsque le temps décroît, fait qui concorde avec la diminution de $R + 1$ calculée. Mais cette tendance n'est pas visible sur les courbes précédentes (courbes 3 et 4 de la figure 2).

Un autre résultat intéressant est que la valeur de D/a^2 calculée par (10) à partir des données indiquées ici est nettement plus grande que D/a^2 trouvée à partir de la sorption limitée du bain [4]. Cette importante observation peut être due à des différences dans les conditions expérimentales et doit être étudiée plus à fond. Peut-être pouvons-nous admettre que L est nettement moins grand que l'infini. Ainsi (42) devrait être valable, ce qui signifie que le graphique de ds/dt en fonction de $(R+1)c - s$, c'est-à-dire les courbes 1 des figures 1 et 2, devrait donner la pente $\gamma\beta_1^2$. En prenant $\gamma\beta_1^2 = 0{,}235$ du cas de l'absorption et ensuite $\gamma = \frac{D}{a^2(R+1)} = \frac{2}{75}$ [4] nous trouvons $\beta_1^2 = 8{,}70$, ce qui donne $L \to \infty$ conformément au tableau II. Nous ne pouvons donc pas accepter l'hypothèse que L est nettement moins grand que l'infini.

CONCLUSIONS

L'exemple considéré ici confirme jusqu'à un certain point que l'on peut appliquer les équations pour ds/dt établies par les méthodes I et II. Nous avons trouvé que les termes perturbateurs contenant les dérivés de c se comportent comme des termes correctifs et peuvent être grossièrement évalués. Par la méthode I nous obtenons un terme principal qu'il est facile de manipuler et qui est applicable pour les calculs standards. Mais, comme le processus de sorption est loin de l'équilibre, cette équation ne donne pas de résultats acceptables. Dans ce cas, la méthode II est plus exacte mais a le grand désavantage formel d'introduite une quantité K_1 dépendant du temps. On a besoin ici d'une formule plus « pratique » pour cette relation.

Comme la vitesse de diffusion en surface devient plus lente par rapport à la vitesse de diffusion interne, les formes des équations déduites par les deux

méthodes sont presques identiques et conviennent pour les calculs standards.

REMERCIEMENTS

Je remercie M.B. Gullbrandsson qui m'a fourni les données expérimentales pour les calculs de cet article, le Dr T. Eeg-Olofsson qui m'a suggéré d'appliquer le principe de superposition, et le Professeur J.L. Shearer pour ses critiques précieuses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. S. Carslaw et J. C. Jeager. — *Conduction of Heat in Solids*, Oxford, 1947, p. 18.
(2) J. Crank. — *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, 1956, p. 73, 330.
(3) E. Glueckauf. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1450.
(4) B. Olofsson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1583.
(5) B. Olofsson. — *Textile Research J.*, à paraître.

DISCUSSION

F. Helfferich. — Je voudrais dire un mot à propos du paramètre L du Dr. Olofsson dont la valeur détermine si le stade conditionnant la vitesse est la diffusion dans la fibre ou dans un film adhérent. Il peut être généralisé pour des systèmes dans lesquels la concentration du corps diffusant n'est pas le même dans les deux phases :

$$L = \frac{D_s a C_s}{D \delta C}$$

les indices *s* correspondant à la surface. Sous cette forme le paramètre s'applique aussi à la cinétique de l'échange d'ions (voir Helfferich, Angew. Chem. 68/693, 1956. Z. physik. Chem. N. F. 4/386, 1955).

B. Olofsson. — Il est naturellement très simple d'ajouter à L un facteur de distribution pour le rapport de concentrations, tant que ce facteur est constant. Je veux dire aussi que le paramètre L peut également servir à rendre compte soit de la diffusion à travers une couche superficielle de la fibre elle-même, qui a souvent des caractéristiques structurales particulières, soit du couplage d'une telle diffusion avec une diffusion à travers une couche de séparation liquide.

APPLICATION A DES ÉTUDES IMMUNOLOGIQUES DE LA SIMPLE ET DE LA DOUBLE DIFFUSION DANS UN GEL. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET PRATIQUES

par R. AUGUSTIN, B.J. HAYWARD, et J.A. SPIERS.

[*Wright Fleming Institute, St. Mary's Hospital Medical School (Londres) et Clarendon Laboratories (Oxford)*]

SOMMAIRE

La méthode de simple diffusion d'Oudin et la méthode de double diffusion d'Oakley et coll. ont fait l'objet d'une comparaison critique avec la méthode de double diffusion avec gradient d'Augustin et Hayward. La dernière méthode est particulièrement recommandable pour l'évaluation de basses concentrations d'antigène ou d'anticorps et peut être employée à l'étude de substances labiles.

Nous donnons une solution mathématique rigoureuse de la diffusion simple employée dans la méthode d'Oudin, solution qui tient compte de l'interaction antigène-anticorps avec la mutuelle annihilation des réactifs lors de la formation de la ligne de diffusion, alors que cette interaction avait été négligée dans les théories élémentaires données jusqu'ici.

La belle méthode d'Oudin (Oudin 1946), basée sur un phénoméne que l'on confondit généralement en bactériologie avec les « anneaux de Liesegang », et qui est, en réalité, la séparation visible de plusieurs systèmes distincts antigène (Ag)-anticorps (Ab), a été rapidement développée par Oudin lui-même et par d'autres chercheurs. A l'heure actuelle il est même possible de faire des analyses immunochimiques quantitatives de systèmes complexes Ag-Ab, sans s'astreindre à la laborieuse séparation des composants simples.

Trois méthodes se prêtent particulièrement à un travail quantitatif :

1° La méthode par simple diffusion d'Oudin (Oudin 1949, 1951; Becker et coll., 1951, Telfer 1953; Wodehouse 1954).

2° Une méthode par double diffusion développée par Oakley et Fulthorpe (1953), avec une couche de gel pur interposée entre les réactifs.

3° Une autre méthode par double diffusion (Augustin et Hayward, 1955), dans laquelle un gradient de concentration du premier réactif est établi dans la couche de gel, avant l'addition du second réactif.

« Simple diffusion » d'Oudin.

Dans la méthode d'Oudin, Ag diffuse dans un gel renfermant Ab. Il se forme une zone de précipité dont le front net progresse vers le fond du tube à mesure que le temps s'écoule. Oudin trouve expérimentalement que les variations de $x/\sqrt{t}$ en fonction de log C_{01} sont approximativement représentées par une droite. x représente la distance du front de précipitation à l'interface au temps t, et C_{01} la concentration initiale de Ag dans la couche supérieure. Plus récemment, Becker et ses collaborateurs (1951) développent une théorie montrant que ce résultat est valable seulement pour les faibles valeurs du rapport Ag/Ab mais que, pour des valeurs plus élevées de ce rapport, on doit porter en ordonnées x^2/t pour obtenir une droite. Dans la théorie de Becker et collaborateurs (1951), Ag et Ab sont traités comme s'ils ne réagissaient pas l'un sur l'autre, le premier diffusant dans le second. Le précipité Ab-Ag est considéré comme un indicateur qui n'emploie qu'une fraction négligeable de chacun des réactifs au moment de sa formation. En rendant le gel opaque, il permet simplement de connaître le point où, en diffusant à travers Ab supposé immobile, Ag atteint une concentration équivalente à celle de Ab. Mathématiquement, la progression de Ag dans la couche de gel est traitée comme une diffusion libre.

Nous avons édifié une théorie (Spiers et Augustin, 1957) dans laquelle il est tenu compte de l'effet, sur le processus de diffusion, de la réaction entre Ag et Ab. Le mouvement du front obéit à la relation :

$$x = 2\Delta\sqrt{D_1 t} \qquad (1)$$

dans laquelle Δ est une constante convenable sans dimensions, reliée aux concentrations initiales et

aux coefficients de diffusion des réactifs par l'équation :

$$(2) \qquad \frac{C_{01}}{RC_{02}} = \frac{1}{r} \frac{s + \text{erf}\,\Delta}{1 - \text{erf}[\Delta r)} \exp[\Delta^2(r^2 - 1)]$$

avec

$$r = \sqrt{D_1/D_2}, \; s = \sqrt{D_1/D'}.$$

C_{01} et C_{02} sont les concentrations initiales respectives de Ag et de Ab, D_1 et D_2 leurs coefficients de diffusion dans le gel. D' est le coefficient de diffusion de Ag dans la couche liquide du sommet. R représente le nombre d'unités de Ag qui se combinent avec une unité de Ab, quelles que soient les unités avec lesquelles les concentrations sont mesurées. erf désigne l'intégrale de probabilité normale ou « fonction d'erreur », définie pour une variable quelconque y par la relation :

$$\text{erf}\, y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2}\, du.$$

On trouve la table des « erfs » dans la plupart des livres sur les fonctions mathématiques (Crank, 1956; Dale, 1943).

L'hypothèse essentielle de cette étude est l'existence d'un plan mobile de réaction dans lequel Ag et Ab se combinent pour former des complexes non diffusibles qui précipitent.

Le raisonnement qui en dérive est une adaptation de l'analyse mathématique des problèmes de diffusion comportant un front mobile (Adair, 1920; Dankwerts, 1950; Crank, 1956). A la condition qu'aucune quantité appréciable de Ag se perde en chemin depuis l'interface jusqu'à la zone de réaction, nos résultats sont valables pour tous les rapports des concentrations Ag/Ab, tandis que la théorie approximative de Becker et collaborateurs n'est valable que si les rapports Ag/Ab sont assez grands pour que la quantité de Ag employée à la formation du précipité soit négligeable.

L'expression (2) a été vérifiée expérimentalement (Augustin, Hayward et Spiers, 1957) à l'aide de sérum-albumine de bœuf (BSa) et son anticorps de lapin (globuline purifiée). Pour un large intervalle des concentrations ($C_{01}/RC_{02} = 1$ à 4000), un très bon accord a été obtenu avec le coefficient connu de diffusion de Ag, le rapport d'équivalence Ag/Ab et, aussi, le coefficient de diffusion approximatif de Ab. Ces deux dernières grandeurs ne peuvent pas être obtenues à partir des chiffres expérimentaux au moyen de la théorie de Becker et coll.

Méthode de double diffusion d'Oakley et Fulthorpe (1953).

La méthode est basée sur une suggestion de Oudin (1946). Une couche de gel pur est comprise entre du gel renfermant Ab au fond du tube et la couche liquide renfermant Ag au sommet. Les deux réactifs diffusent l'un vers l'autre à travers le gel primitivement vide et, éventuellement, un front transversal de précipité, appelé « ligne », se forme quand les réactifs se rencontrent suivant des concentrations convenables. Cette ligne peut être déplacée vers le haut si l'on réduit la concentration de Ag dans la couche du sommet. On peut obtenir une réduction de la concentration effective de Ag en permettant à ce réactif de réagir sur son antisérum préalablement placé au sommet de la couche médiane. Oakley et Fulthorpe utilisent cet artifice pour comparer des antisérums dont la quantité est choisie de telle sorte qu'elle provoque le même déplacement de la ligne qu'une quantité connue d'un antisérum standard.

Oakley et ses collaborateurs ne discutent pas la précision ni la sensibilité de leur méthode, pas plus qu'ils ne donnent les concentrations de Ag et Ab nécessaires pour obtenir le maximum de précision et de sensibilité. Cependant, la quantité donnée de Ab standard qui est employée à réduire la concentration de Ag dans la couche du sommet produit des déplacements très variables qui dépendent de la concentration initiale de Ag; par exemple, le déplacement est d'autant plus grand que la concentration de Ab (mélangé à Ag dans la couche du sommet) est plus voisine de la concentration initiale de Ag (ces concentrations étant exprimées en équivalents par unité de volume). Cependant les conditions sont limitées par la nécessité pratique d'obtenir, entre 24 et 48 h de diffusion, une ligne visible de précipité se formant encore dans la couche médiane

La méthode de double diffusion présente certains avantages sur la méthode de simple diffusion d'Oudin. Elle ne nécessite qu'une seule comparaison directe entre les lignes de précipité d'un groupe de tubes, tandis que la technique d'Oudin demande des mesures s'étendant sur ses périodes de 5 à 8 jours et même plus.

Méthode de double diffusion avec gradient. (Augustin et Hayward, 1955; Hayward et Augustin, 1957.)

Nous avons tenté d'améliorer la méthode d'Oakley et coll. en établissant un gradient de Ab dans la couche médiane avant d'ajouter la solution d'Ag. Il existe alors un certain rapport de concentrations pour lequel la ligne de précipitation est non seulement fixe (ce qui n'est pas le cas dans les méthodes d'Oakley et d'Oudin) mais aussi tangente au ménisque supérieur. Une telle tangente au ménisque matérialise une position de référence facile à reconnaitre (fig. 1). Le fait d'établir un gradient de Ab à travers la couche

du milieu assure la rencontre immédiate de Ab et Ag, ce qui permet d'utiliser des concentrations plus

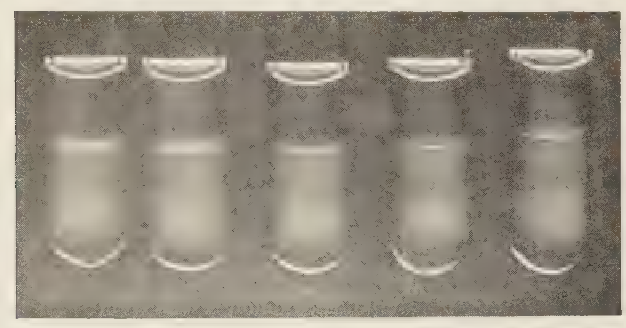


Fig. 1. — Méthode par double diffusion avec gradient.
Des solutions de Ag, dont les concentrations décroissent de gauche à droite, forment les couches supérieures des tubes dans lesquels des gradients identiques de Ab ont été établis à travers la couche médiane. Le tube du milieu est le tube ndicateur dans lequel la ligne de précipitation touche juste le ménisque. Il ne s'est pas formé de lignes de précipitation dans les tubes 4 et 5 où la concentration de Ag est inférieure à la valeur critique (celle du tube indicateur). Les lignes des tubes 1 et 2 sont situées au-dessous du ménisque parce que les concentrations de Ag dans ces tubes sont supérieures à la concentration critique.

faibles que celles qui sont nécessaires pour la méthode d'Oakley.

De faibles concentrations de Ag dans la couche du sommet et le vaste mouvement de Ab à partir du réservoir du fond entraînent, dans les systèmes de lapin (complexes Ag-Ab insolubles dans un excès de Ab), la production d'une quantité maximum de précipité dans un temps minimum, avec de très petites quantités de Ag. Il est nécessaire, en pratique, que la concentration de Ag soit légèrement supérieure à celle de Ab à l'endroit où les réactifs se rencontrent en premier, sinon la ligne se formerait au-dessus du ménisque et non tangentiellement à lui.

La sensibilité de la méthode peut encore être accrue en augmentant les quantités d'Ag dans la couche supérieure. La densité de la ligne de précipitation ne dépend pas, comme dans les expériences d'Oudin, de la concentration de Ab (il y a toujours une très large réserve de Ab), mais de la quantité totale (pas la concentration) de Ag utilisable. La concentration de Ag (pour une concentration donnée de Ab) détermine la position de la ligne. Puisque, dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus, tout le Ag de la couche supérieure est épuisé rapidement et que la position de la ligne s'établit vite après l'addition du Ag, une détérioration graduelle de ce réactif dans la couche supérieure agit peu sur la position de la ligne et affecte surtout sa densité. Par conséquent, la méthode est particulièrement adaptée à l'étude des substances labiles.

Des variantes de la méthode ont été employées pour des mesures directes de Ab et de très faibles concentrations de Ag (Hayward et Augustin, 1957).

Comparaison des sensibilités des trois méthodes.

Nous avons expérimenté avec la toxine diphtérique à l'aide de la méthode de simple diffusion de Oudin, en utilisant la pseudo-globuline de sérum de cheval Ab, et, à l'aide de notre méthode de double diffusion avec gradient, en employant des antisérums précipitants de Cobaye. Avec la méthode d'Oudin, il fut nécessaire d'opérer avec des concentrations de 5 à 10 unités d'Ab comme réactif interne, de façon à obtenir une zone de précipitation pas trop affaiblie. On est alors obligé d'employer des concentrations de 25 unités Lf et plus par ml.dans la couche supérieure, pour avoir une concentration en Ag permettant un travail quantitatif. Cependant, une concentration de 5-10 unités Lf par ml suffit pour obtenir une ligne visible.

Dans notre méthode de diffusion double avec gradient, la concentration de Ab nécessaire dans la couche du fond est du même ordre de grandeur que celle du réactif interne dans le tube de Oudin. Avec 10-15 unités de Ab par ml dans la couche du fond, on peut apprécier des quantités de toxine diphtérique aussi faibles que 0,5 Lf.

Dans la méthode de double diffusion de Oakley et coll., de fortes concentrations initiales de Ag et Ab, plus grandes que celles nécessaires pour les tests d'Oudin, doivent être prises si l'on veut obtenir des lignes de concentration visibles, au bout d'un temps compris entre 24 et 48 h.

Rubenstein estime que les erreurs commises avec la méthode d'Oudin sont comprises entre ± 13 et ± 26 %, tandis qu'il est prouvé, sur cinq estimations, que l'erreur moyenne avec notre méthode est de ± 5 %. Oakley et coll. n'ont pas donné de considérations statistiques.

BIBLIOGRAPHIE

Adair. — *Biochem. J.* 1920, **14**, 762.
R. Augustin et B. J. Hayward. — *Int. Arch. Allergy*, 1955, 6, 154.
R. Augustin, et B. J. Hayward et Spiers. – *J. A. Immunology*, 1958 : sous presse, **1**.
E. L. Becker, J. Munoz, C. Lapresle et L. Lebeau. — *J. Immunology*, 1951, **67**, 501.
Crank. — *The mathematics of Diffusion*, Ch VII Oxford Univ. Press, 1956.
Dale. — *Five Figure Tables of Mathematical Functions*, Edward Arnold et Co., 1943.

Dankwerts. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, 46, 701.
Hayward B. J. et R. Augustin. — *Int. Arch. Allergy.* 1957, sous presse.
C. Oakley et A. J. Fulthore. — *J. Path. Bast.*, 1953, 65, 49,
J. Oudin. — *Compt. rend. Acad. Sc.*, 1946, 22 , 115.
J. Oudin. — *Compt. rend. Acad Sc.*, 1949, 228, 1890.
J. Oudin. *Méthods Med. Research*, 1952, 5, 335.
H. M. Rubenstein. — *J. Immunol.*, 1954, 73, 322.
J. A. Spiers et R. Augustin. — *Trans. Faraday Soc.*, sous presse.

DISCUSSION

J. Salvinien. — Dans la méthode du gradient, quel est le dispositif expérimental permettant d'obtenir ce gradient?

R. Augustin. — En fait, il est très facile d'établir un gradient convenable d'anticorps dans la couche centrale en faisant une « pré-incubation » des deux couches de gélose inférieures (c'est-à-dire celle contenant l'anticorps et celle ne contenant initialement ni anticorps ni antigène) avant d'ajouter la solution d'antigène. On fait, en général, l'expérience le soir pour que la pré-incubation » ait lieu pendant la nuit en 16 heures (37° C). Le gradient peut être facilement modifié, en changeant soit (1) la concentration initiale de l'anticorps de la couche inférieure, ou (2) la longueur de la couche centrale, ou (3) la période de pré-incubation ».

Pour notre système antigène-anticorps du pollen, la couche inférieure contenant 12 000 anti-unités de Noon-Augustin /ml (sérum de lapin), la période de pré-incubation était de 16 heures, la longueur de la couche centrale était 7 mm; la concentration d'antigène qui donnait une ligne fixe tangentielle au ménisque supérieur était alors 1000 unités de Noon-Augustin /ml.

E. L. Becker. — Je désire d'abord poser une question, puis tenter un essai de clarification. La question est la suivante : la technique du gradient (de concentration) dans la diffusion, introduite par Augustin et Hayward, peut être considérée comme intermédiaire entre la double diffusion et la technique de diffusion simple d'Oudin. Avec la technique d'Augustin, on a en fait à l'interface antigène/anticorps quelque chose d'apparenté à la méthode de diffusion simple d'Oudin. Quel est l'avantage de la technique que vous décrivez par rapport à la technique d'Oudin?

D'autre part, je voudrais tenter un essai de clarification sur le cliché comparant la courbe de l'équation de Speirs-Augustin à l'équation de Becker et *al.*; vous avez comparé la situation dans l'équation de Becker et *al* où l'on admet qu'il n'y a pas de changement de la concentration en antigène de la couche supérieure et la situation dans l'équation de Spiers-Augustin où l'on admet une diffusion de l'antigène dans la couche supérieure. Il me semble que les écarts entre les deux séries de résultats seraient quelque peu diminués si l'on comparait à la modification de l'équation de Becker qui suppose une diffusion d'*antigène* dans la couche d'*anticorps*. Certainement l'écart subsisterait, en particulier dans les couches inférieures antigène/anticorps, puisque l'équation que j'ai obtenue repose sur des hypothèses qui sont en moins bon accord avec l'expérience que celles qui ont conduit à l'équation de Spiers-Augustin.

R. Augustin. — *En réponse à la première question.* — 1° Notre méthode de diffusion à double gradient semble plus sensible que la méthode de diffusion simple d'Oudin, Dans la méthode d'Oudin, la densité du précipité dépend de la concentration de l'anticorps dans la couche de gel, et ne peut jamais dépasser celle due aux complexes antigène-anticorps formés au bord supérieur (après la formation de ces complexes le front de précipitation se déplace). Dans notre méthode, des lignes d'abord invisibles, parce que les concentrations antigène-anticorps sont trop faibles dans le plan de réaction, peuvent ensuite devenir visibles en raison de l'ascension ultérieure d'anticorps à travers cette ligne, ce qui augmente la densité de cette ligne par formation de complexes antigène-anticorps contenant beaucoup plus d'anticorps qu'il n'est possible avec les lignes *mobiles* d'Oudin. Ainsi, la densité de ces lignes *fixes* peut être augmentée en augmentant les réserves d'antigène et d'anticorps dans les couches inférieure et supérieure. Seule la *position* de la ligne dépend de la *concentration* d'antigène pour un gradient donné d'anticorps.

2° Notre méthode est particulièrement pratique pour l'essai de solutions diluées instables, car la *position* de la ligne est fixée en peu d'heures, même si la ligne ne devient visible que beaucoup plus tard, une dénaturation se manifestera simplement par une diminution de densité.

3° La méthode est très rapide, et les résultats sont lus en général 16 à 24 heures après addition de l'antigène.

4° Des mesures précises de positions à divers temps sont inutiles, car la tangente au ménisque fournit une position de référence fixe facile à reconnaître.

En réponse à la deuxième question. — La modification de l'équation originale de Becker pour prendre en considération la chute de concentration en antigène à l'interface, en raison de la diffusion d'antigène vers le bas, a pour effet de déplacer vers la droite, d'une quantité constante égale à log 2, la courbe théorique fournie par l'équation originale de Becker. Pour des rapports de concentration antigène-anticorps élevés, la courbe de Becker coïncide asymptotiquement avec la nôtre, mais pour les faibles rapports de concentration, ce déplacement accroît l'écart entre ses valeurs et les nôtres (qui sont en accord avec nos données expérimentales). Mais, comme l'a indiqué le Dr Becker lui-même, son équation n'est pas destinée à des rapports antigène-anticorps trop faibles.

M. Raynaud. — Quelles sont les concentrations limites d'antigène protéique détectables par la nouvelle technique par comparaison avec les techniques Oudin et Oakley-Fulthrope ?

R. Augustin. — Une comparaison de la sensibilité de la méthode d'Oudin avec la nôtre par le système diphtérique est donnée dans notre mémoire. En outre, il nous est possible de doser 1 μg d'ovalbumine et 1000 unités (Noon Augustin) du pollen. Une modification de notre méthode (en cours de publication) rend possible le dosage de 1/10 de ces quantités.

ETUDE DÉTAILLÉE DU MOUVEMENT ET DE LA STABILISATION DU FRONT DE PRÉCIPITATION LORSQUE DEUX RÉACTIFS DIFFUSENT L'UN VERS L'AUTRE DANS UN GEL

par J. SALVINIEN et J.J. MOREAU

[*Faculté des Sciences de Montpellier*]

SOMMAIRE

Jusqu'ici, le problème de diffusion double avec précipitation n'a reçu que des solutions partielles. La présente étude a pour but d'en donner une solution beaucoup plus complète.

Introduction.

L'importance accrue des méthodes d'analyse immunochimique par diffusion pure ou accompagnée d'électrophorèse, l'extension possible de ces méthodes à d'autres domaines de la chimie, l'intérêt de l'étude des précipitations avec ou en l'absence de gel, invitent à approfondir plusieurs problèmes fondamentaux de diffusion avec précipitation.

Nous laisserons de côté le problème dit de *diffusion simple* car, en l'absence de complications telles que la formation de précipitations périodiques, on peut le considérer comme très approximativement résolu [1] [2] (*).

Par contre, le problème de diffusion double n'a reçu jusqu'ici que des solutions partielles sur lesquelles nous reviendrons brièvement. Nous donnerons ensuite des solutions mathématiques plus détaillées qui seront confrontées avec les faits.

Dans ce qui suit, nous supposerons que les conditions suivantes sont toujours réalisées :

Au temps $t = 0$, les réactifs R et R′ partent respectivement de deux réservoirs limités, vers le champ de diffusion, par deux surfaces planes et parallèles A et A′ (fig. 1). Ils progressent l'un vers l'autre dans un liquide ou un gel homogènes, dépourvus de réactif interne. Les concentrations C_0 et C_0' de R et R′ sur les bases de départ A et A′ sont maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience.

(*) Une solution encore plus satisfaisante de ce problème est donnée à ce colloque par Rosa AUGUSTIN et SPIERS.

Lors de la rencontre des réactifs, la réaction est immédiate et complète. Le précipité est considéré comme totalement insoluble, sauf dans la phase initiale de toute première précipitation où l'on peut éventuellement faire intervenir un produit de solubilité *s* très petit, car les flux opposés des réactifs qui se rencontrent sont alors eux-mêmes très faibles. Par la suite, ces flux deviennent beaucoup plus grands et *s* peut être négligé.

Dans ces conditions, lorsque le front de précipitation F s'est formé, il sépare le champ de diffusion en deux domaines. Le domaine situé entre A et F, renferme R à l'exclusion de R′. Le domaine situé entre A′ et F, renferme R′ à l'exclusion de R. Sur le front F lui-même, les concentrations de R et de R′ sont nulles. Nous désignerons par C la concentration variable de R dans le premier domaine et par C′ celle de R′ dans le second domaine. Les surfaces d'équiconcentrations sont évidemment des plans parallèles à A et A′. Il s'agit donc de diffusions *planes unidimensionnelles* suivant la direction AA′.

Nous appliquerons l'équation différentielle de FICK, ce qui revient à admettre que les coefficients de diffusion D et D′ des réactifs sont constants. Cette hypothèse ne peut être rigoureusement exacte car D et D′ sont des fonctions lentement variables de C et de C′. En outre, l'un des réactifs est souvent astreint à traverser une zone de précipité dans laquelle son coefficient de diffusion est un peu modifié. Mais nous ne pouvons obtenir une représentation quantitative parfaite d'un phénomène aussi complexe que celui qui nous intéresse et les variations précédentes de D et D′ sont le plus souvent négligeables devant d'autres causes possibles d'erreurs.

Lorsque R et R′ se rencontrent, il apparaît une zone plane F_1, plus ou moins étroite, de *première précipitation*. Puis, après une période d'organisation, on voit se déplacer un front F qui, en général, finit par se fixer sur une position stationnaire limite

F_p correspondant à un double régime permanent de diffusion des deux réactifs. Nous appelons *front de régime permanent* cette position limite F_p de F. Au cours de précédentes études nous avions déterminé les positions de F_1 et de F_p mais nous n'avions pas recherché les conditions générales de stabilité du front, ni les lois de son évolution entre les positions F_1 et F_p. Le présent mémoire a précisément pour but de combler ces lacunes.

Dans les paragraphes suivants, nous exprimerons les concentrations en normalités.

Front de régime permanent.

Nous avons indiqué une méthode générale permettant de déterminer les fronts de régime permanent pour des systèmes de différentes configurations [2]. Dans le cas particulièrement simple de la double diffusion unidimensionnelle, la position de F_p est fixés par la relation :

(1) $$\frac{F_pA}{F_pA'} = \frac{D}{D'}\frac{C_o}{C'_o}$$

Zone de première précipitation

Pour la déterminer, il est nécessaire de faire appel à une hypothèse physique relative à la solubilité très faible du précipité.

S'il s'agit d'un précipité minéral, il est naturel d'employer la notion de produit de solubilité. Cette notion est étendue un peu arbitrairement au cas où le précipité se forme dans un gel. On sait que le seuil de précipitation est alors souvent plus élevé que dans l'eau. Mais on peut admettre que, si le rapport C/C′ ne varie pas trop, le produit CC′ est sensiblement constant au seuil de précipitation. Cette hypothèse revient à introduire un *produit apparent de solubilité* S, généralement plus élevé que le véritable produit de solubilité *s* mesuré en l'absence de gel.

Or, on peut montrer que, juste avant le début de la précipitation, aux points du gel où les deux réactifs viennent de s'interpénétrer légèrement, le produit très petit CC′ présente un maximum M dans un plan F_M parallèle à A et A′. La position de F_M est indépendante du temps *t* et des concentrations à l'origine C_o et C_o'. C'est dans ce plan que doit normalement s'amorcer la précipitation. F_M se confond donc avec le front théorique F_1 de première précipitation. Le calcul [3] conduit à la relation très simple :

(2) $$\frac{F_1A}{F_1A'} = \frac{D}{D'}$$

Il faut bien préciser que cette relation n'est valable que si l'on peut réellement faire appel à un produit apparent de solubilité.

Le maximum M est peu accusé. Il est d'autant plus applati que les bases de départ A et A′ sont plus éloignées et que les concentrations à l'origine C_o et C_o' sont plus faibles. Il en résulte que l'on observe la formation d'une *zone* de première précipitation dont l'épaisseur ε est une fonction croissante de la distance AA′ et une fonction décroissante de C_o et C_o'. Par exemple, avec le système « SO_4Cu, Cl_2Ba, gel de gélatine à 10 % », pour $C_o = C_o' = N/10$ et $AA' = 4$ cm, on a obtenu $\varepsilon = 0{,}093$ cm.

Dans beaucoup de cas, la position expérimentale de F_1, milieu de la zone de première précipitation, coïncide sensiblement avec la position théorique prévue par l'équation (2). Pour un système donné, la coïncidence paraît d'autant meilleure que les réservoirs sont plus rapprochés et les concentrations C_o et C_o' plus élevées.

Cependant, on constate parfois de très nets écarts qui ne paraissent pas attribuables à l'absence d'un produit apparent de solubilité.

F_1 doit être fort sensible à tout engagement chimique préférentiel du gel sur l'un des réactifs. Par exemple, ClH a un coefficient de diffusion presque deux fois plus grand que celui de NO_3Ag. Or, avec ce système, on observe un front de première précipitation nettement plus proche du réservoir à ClH que du réservoir à NO_3Ag. L'écart entre F_1 théorique et F_1 expérimental est considérable. Nous l'attribuons à l'action bien connue de ClH sur la gélatine. A ce propos, nous jugeons très intéressante une étude comparative des positions de F pour des systèmes ne différent que par la nature du milieu dans lequel s'effectue la diffusion : eau pure, gels de gélatine, de gélose, etc... La mesure des écarts doit permettre une étude quantitative des réactions entre les réactifs et le colloïde formant le gel.

Si, au lieu d'étudier la diffusion d'électrolytes ordinaires, on étudie celle des réactifs de l'immunochimie, la notion de produit de solubilité ne peut plus être conservée. La précipitation doit s'amorcer en des points où les concentrations C et C′, exprimées en équivalents-gramme, sont égales (point d'équivalence). Il est facile de montrer que, dans ce cas, la position du front F_1 est déterminée par la relation

(3) $$\frac{F_1A}{F_1A'} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}}$$

Étude de la stabilité du front.

L'un de nous [3] avait fait remarquer que si les concentrations à l'origine C_o et C_o' sont égales, les fronts F_p et F_1 coïncident. (formules 1 et 2) Par

conséquent, le front doit s'épaissir sur place, sans se déplacer. Cette prévision paraît souvent vérifiée par l'expérience quand les réservoirs sont peu éloignés et les coefficients de diffusion pas trop différents l'un de l'autre. Mais, dans le cas contraire, on peut observer une sorte de va et vient du front. C'est une des raisons pour lesquelles il nous a paru nécessaire de faire une étude serrée des conditions de stabilité du front.

Posons $AA' = a$.

Pour un point M quelconque de la droite AA' (fig. 1) nous poserons :

$$AM = x \qquad A'M = x'.$$

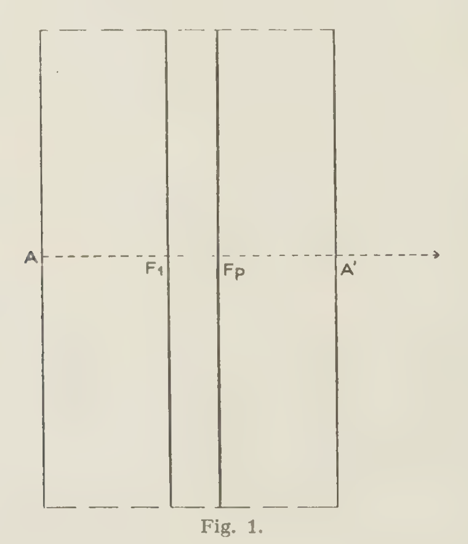


Fig. 1.

On a évidemment :

$$x + x' = a.$$

A gauche du front F, la concentration $C(x, t)$ du réactif R vérifie l'équation de FICK :

$$(4) \qquad D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

dans la région FA', la concentration $C'(x', t)$ du réactif R' vérifie la relation similaire :

$$(4') \qquad D'\frac{\partial^2 C'}{\partial x'^2} = \frac{\partial C'}{\partial t}.$$

Sur le front F lui-même, nous écrivons l'égalité des flux et la nullité des concentrations :

$$(5) \quad D\frac{\partial C}{\partial x} = D'\frac{\partial C'}{\partial x'} \qquad \text{et} \qquad (6) \quad C = C' = 0.$$

Les conditions aux limites en A et A' sont :

$$(7) \quad C(0, t) = C_0 \qquad \text{et} \qquad (8) \quad C'(0, t) = C'_0$$

Pour résoudre le problème, nous nous reportons à la solution réduite du problème du mur. Pour cela, nous considérons la fonction $\gamma(\xi, \theta)$ satisfaisant à

$$(9) \qquad \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \qquad \text{pour} \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant 1$$

avec $\gamma(\xi, 0) = 0$ quelque soit ξ.

$\gamma(0, \theta) = 1$ et $\gamma(1, \theta) = 0$, quelque soit θ.

γ est une fonction numérique bien définie dont on peut construire divers développements utilisables pour le calcul.

Recherchons alors une solution à front fixe. Posons $AF = f$, $A'F = f'$, avec $f + f' = a$.

Si la solution cherchée existe, la concentration $C(x, t)$ sur AF est solution d'un problème du mur et peut s'exprimer au moyen de la fonction $\gamma(\xi, \theta)$ définie ci-dessus.

Posons

$$\xi = \alpha x, \qquad \text{et} \qquad \theta = \beta t.$$

La fonction $C(x, t) = k\gamma(\alpha x, \beta t)$ donne

$$(10) \quad \frac{\partial C}{\partial x} = k\alpha\frac{\partial \gamma}{\partial \xi} \qquad \text{puis} \qquad (11) \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = k\alpha^2\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2}$$

et

$$(12) \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = k\beta\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}.$$

d'où, d'après (9),

$$(13) \qquad \frac{1}{\alpha^2}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial C}{\partial t}$$

C vérifie donc (4) si $\beta/\alpha^2 = D$, et (7) si $k = C_0$. L'équation (6) est vérifiée si

$$C(f, t) = k\gamma(\alpha f, \beta t) = 0$$

quelque soit t, c'est-à-dire si $\alpha f = 1$.

En résumé, on doit avoir

$$(14) \qquad k = C_0 \qquad \alpha = \frac{1}{f} \qquad \beta = D\alpha^2 = \frac{D}{f^2}.$$

On aurait de même, avec le réactif R'

$$(15) \qquad k' = C'_0 \qquad \alpha' = \frac{1}{f'} \qquad \beta' = \frac{D'}{f'^2},$$

pour vérifier les conditions (4') (6) et (8).

Reste à assurer la condition (5). Or, sur F, nous avons

$$(16) \qquad D\frac{\partial C}{\partial x} = Dk\alpha\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(1, \beta t)$$

$$(17) \qquad D'\frac{\partial C'}{\partial x'} = D'k'\alpha'\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(1, \beta' t).$$

(5) sera donc vérifiée quelque soit t si

(18) $$Dk\alpha = D'k'\alpha' \quad \text{et} \quad \beta = \beta'.$$

Réciproquement, toute solution de l'ensemble des relations (14) (15) et (18) fournit une solution à *front fixe* du problème initial.

Les solutions de (14) et (15) vérifieront bien (18) si

$$\frac{DC_0}{f} = \frac{D'C'_0}{f'} \quad \text{et} \quad \frac{D}{f^2} = \frac{D'}{f'^2} \quad \text{ou}$$

(19) $$\frac{f'}{f} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}} = \frac{DC_0}{D'C'_0}$$

Il en résulte que la condition nécessaire et suffisante pour obtenir la fixité du front est :

(20) $$C_0\sqrt{D} = C'_0\sqrt{D'}$$

Toutefois, la condition (2), qui situe le front de première précipitation par la considération d'un produit de solubilité, ne permet pas d'espérer la fixité absolue du front dès son apparition.

Par contre, la condition (3), concernant l'immunochimie, est compatible avec l'analyse précédente.

Déplacement du front

Dès que les concentrations ont atteint dans le domaine des valeurs suffisantes pour que le produit de solubilité s soit négligeable devant elles, le phénomène est régi par les équations suivantes, admises jusqu'à présent par tous les auteurs ayant étudié des problèmes analogues.

Soit

$$\overline{AF} = X(t)$$

l'abscisse du front F à l'instant t. Sur AF, c'est-à-dire pour $0 < x < X(t)$, la concentration $C(x, t)$ vérifie pout tout t l'équation de FICK

(21) $$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

De même sur FA′, c'est-à-dire pour $X(t) < x < a$

(22) $$D'\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = \frac{\partial C'}{\partial t}$$

Pour $t = 0$, on a la *condition initiale* :

(23) $$C(x, 0) = C'(x, 0) = 0$$

Dans les tranches extrêmes A et A′ on a les *conditions aux limites*

(24) $$C(0, t) = C_0$$

(25) $$C'(a, t) = C_0'$$

pour tout t.

On a enfin les *conditions au front de réaction*, pour $x = X(t)$:

(26) $$C(X, t) = C'(X, t) = 0$$

avec l'égalité des flux des deux réactifs :

(27) $$D\frac{\partial C}{\partial x}(X, t) = -D'\frac{\partial C'}{\partial x}(X, t)$$

Ce problème d'intégration de deux équations aux dérivées partielles différentes (21) et (22) avec des conditions de raccordement sur une frontière inconnue $x = X(t)$ est à priori d'une grande difficulté. Mentionnons d'abord un cas particulier où une solution rigoureuse est possible.

Cas où D *et* D′ *sont égaux.*

Si, dans ce cas, on définit une fonction $K(x, t)$ par :

$$K(x, t)) = \begin{cases} C(x, t) & \text{lorsque } 0 \leqslant x \leqslant X(t) \\ -C'(x, t) & \text{—} \quad X(t) \leqslant x \leqslant a \end{cases}$$

On voit que cette fonction vérifie pour tout x la même équation aux dérivées partielles (21). Les conditions (26) et (27) montrent qu'elle est continue sur le front F ainsi que ses dérivées partielles premières. C'est donc une solution régulière de (21) satisfaisant aux conditions initiales et aux limites

$$K(x, 0) = 0 \quad \text{pour} \quad 0 < x < a$$
$$K(0, t) = C_0 \quad \text{pour} \quad t > 0$$
$$K(a, t) = -C_0'$$

La recherche de K constitue donc un classique *problème du mur*.

Nous désignerons par $\gamma(\xi, \theta)$ la *solution réduite du problème du mur*, c'est-à-dire la fonction définie pour

$$0 \leqslant \xi \leqslant 1, \quad \theta \geqslant 0$$

et vérifiant dans ce domaine l'équation aux dérivées partielles

(28) $$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$$

avec les conditions à la frontière.

(29) $$\gamma(\xi, 0) = 0$$

(30) $$\gamma(0, \theta) = 1$$

(31) $$\gamma(1, \theta) = 0$$

On connaît pour cette fonction les développements classiques :

(32) $$\gamma(\xi, \theta) = 1 - \xi - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{k\pi} e^{-k^2\pi^2\theta} \sin k\pi\xi$$

de calcul numérique commode si θ est assez grand et

$$\gamma(\xi, \theta) = \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\operatorname{erfc} \frac{2n+\xi}{2\sqrt{\theta}} - \operatorname{erfc} \frac{2n-\xi}{2\sqrt{\theta}} \right) \tag{33}$$

avec la notation classique

$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Au point de vue du calcul numérique cette dernière série est préférable à la première lorsque θ est petit. On trouve alors facilement la fonction K cherchée sous la forme

$$K(x,t) = C_0 \gamma\left(\frac{x}{a}, \frac{Dt}{a^2}\right) - C_0' \gamma\left(\frac{a-x}{a}, \frac{Dt}{a^2}\right)$$

Pour chaque valeur de t, l'abscisse X du front F s'obtient comme solution de l'équation

$$K(X,t) = 0$$

Cas général : D *et* D′ *sont différents.*

Nous devrons nous contenter alors d'une *solution approchée* (qui fournirait au besoin le premier stade d'une méthode d'approximations successives), suffisante pour les besoins présents si le front se déplace assez peu (déplacement total inférieur à $\frac{a}{4}$ pour fixer les idées).

Traçons, pour une valeur de t, la courbe représentative des variations de C et C′ en fonction de

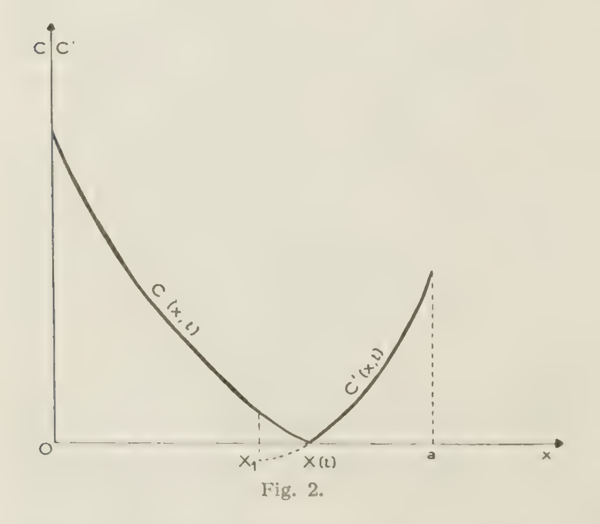


Fig. 2.

x (fig. 2). Si $X(t)$ ne s'éloigne pas trop d'une valeur fixe X_1, on pourra, entre X et X_1 remplacer les deux courbes par leurs tangentes aux points d'abscisse X_1 (l'une d'entre elles est ainsi prolongée en dessous de l'axe des x)

Si on pose

$$X(t) - X_1 = h(t)$$

Les conditions (1-6) sont ainsi remplacées par

$$C(X_1,t) + h \frac{\partial C}{\partial x}(X_1,t) = 0$$

$$C'(X_1,t) + h \frac{\partial C'}{\partial x}(X_1,t) = 0$$

c'est-à-dire

$$\frac{C'(X_1,t)}{\frac{\partial C'}{\partial x}(X_1,t)} = \frac{C(X_1,t)}{\frac{\partial C}{\partial x}(X_1,t)} = -h(t) \tag{34}$$

De même on remplace (27) par

$$D \frac{\partial C}{\partial x}(X_1,t) = -D' \frac{\partial C'}{\partial x}(X_1,t) \tag{35}$$

On est désormais ramené à un problème à *frontières fixes :* trouver les deux fonctions C (x, t), définie pour $0 \leqslant x \leqslant X_1$, et $C'(x, t)$, définie pour $X_1 \leqslant x \leqslant a$ et vérifiant respectivement dans ces domaines les équations de Fick (21) et (22), avec les conditions initiales et aux limites (23), (24) (25) et, au point de raccord fixe F_1, les conditions approchées (34) et (35).

Ce problème peut se traiter de diverses manières, conduisant à des séries plus ou moins commodes selon les cas, pour toute valeur de la constante X_1. Les calculs sont assez compliqués et nous nous bornerons à prendre pour X_1 la valeur particulière

$$X_0 = \overline{AF_0}$$

F_0 étant le point qui divise le segment AA′ dans le rapport $\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}}$, c'est-à-dire

$$X_0 = \frac{a\sqrt{D}}{\sqrt{D} + \sqrt{D'}} = \frac{a}{1+\sqrt{\delta}}$$

$$\left(\text{on pose ici } \frac{D'}{D} = \delta\right)$$

La suite montrera que cette valeur particulière, outre les simplifications considérables qu'elle apporte au calcul a bien l'ordre de grandeur voulu pour assurer la validité de l'approximation.

On vérifiera sans peine que, γ désignant toujours la solution réduite du problème du mur, toutes les

conditions posées sont remplies en prenant

$$C(x, t) = C_0\gamma\left(\frac{x}{2X_0}, \frac{Dt}{4X_0^2}\right)$$
$$+\left(C_0\frac{\sqrt{D'}-\sqrt{D}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D}} - 2C'_0\frac{D'}{D+\sqrt{DD'}}\right)\gamma\left(1-\frac{x}{2X_0}, \frac{Dt}{4X_0^2}\right)$$

$$C'(x, t) = C'_0\gamma\left(\frac{a-x}{2X'_0}, \frac{D't}{4X'^2_0}\right)$$
$$+\left(C'_0\frac{\sqrt{D}-\sqrt{D}}{\sqrt{D}+\sqrt{D}} - 2C_0\frac{D}{D'+\sqrt{DD'}}\right)\gamma\left(1-\frac{a-x}{2X'^2_0}, \frac{D't}{4X'^2_0}\right)$$

où on pose par symétrie

$$X'_0 = a - X_0$$

On en tire la position du front par les équations (34)

$$h(t) = \frac{2a\sqrt{DD'}}{\sqrt{D'}+\sqrt{D}} \frac{C'_0\sqrt{D'} - C_0\sqrt{D}}{C'_0D' + C_0D} \frac{\gamma\left(\frac{1}{2}, \theta\right)}{\frac{\partial\gamma}{\partial\xi}\left(\frac{1}{2}, \theta\right)} \tag{36}$$

où

$$\theta = \frac{(\sqrt{D}+\sqrt{D'})^2 t}{4a^2}$$

On peut dresser une fois pour toute une table de la fonction numérique

$$\psi(\theta) = 2\frac{\gamma\left(\frac{1}{2}, \theta\right)}{\frac{\partial\gamma}{\partial\xi}\left(\frac{1}{2}, \theta\right)}$$

Les séries (32) ou (33) permettent d'en obtenir des expressions approchées

$$\psi(\theta) = 2\sqrt{\pi\theta}\, e^{\frac{1}{16\theta}}\left(1 - \operatorname{erf}\frac{1}{4\sqrt{\theta}}\right)$$

valable pour

$$\theta < \frac{1}{8}$$

et

$$\psi(\theta) = 1 - \frac{4}{\pi} e^{-\pi^2\theta} + 2\, e^{-4\pi^2\theta}$$

valable pour

$$\theta > \frac{1}{8}.$$

A partir de là on retrouve notamment la position asymptotique F_p du front, qui divise AA′ dans le rapport $\frac{C_0D}{C'_0D'}$. La loi de déplacement de front F au cours du temps, donnée par la formule (36), peut dès lors se résumer sous la forme

$$\overline{F_oF} = \overline{F_oF_p}\,\psi(\theta)$$

Parmi les conclusions qu'on peut tirer de cette étude, la connaissance de la loi selon laquelle F s'approche de la position asymptotique F_p nous paraît particulièrement précieuse pour discuter et améliorer les déterminations quantitatives basées sur le pointé de F_p. Expérimentalement en effet, divers phénomènes parasites interdisent de laisser la précipitation se poursuivre trop longtemps : accumulation de précipité dans la zone finale balayée par F, ce qui perturbe la diffusion, ou encore, dans certains montages, dessication du gel. On pourra désormais écourter l'expérience en évaluant la correction que cela implique.

Appareillage

Les études expérimentales sont faites à l'aide de deux montages fort simples.

1° Un montage, permettant des mesures rapides mais grossières, des photographies à des temps différents et une facile observation microscopique, est réalisé à l'aide de plaques de verre photographique sur lesquelles on coule un gel d'épaisseur bien uniforme. Dans ce gel, on découpe des réservoirs rectangulaires allongés et parallèles destinés à recevoir les réactifs R et R′. Ceux-ci sont régulièrement renouvelés et l'ensemble est placé à l'abri de l'air dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau pour éviter le dessèchement du gel, et maintenu à température constante. Une fois séchées, après diffusion, les plaques peuvent être passées au comparateur.

Ce type de montage permet de faire de bons dégrossissages en multipliant les systèmes étudiés. Il permet aussi des vérifications approximatives d'expériences réalisées d'une façon beaucoup plus précise.

2° Le montage précis comporte un tube de verre bien calibré dont la longueur peut varier entre 4 et 8 cm. Ce tube horizontal, contenant le gel, est relié à deux réservoirs de grande capacité renfermant R et R′. L'agitation de ces réactifs est assurée par un dégagement très lent de bulles d'air. L'ensemble est fixé sur la platine d'un comparateur dont la lunette permet de viser les fronts du précipité dont la position peut être connue au 1/100 de mm près. La précision n'est d'ailleurs pas limitée par l'appareil de mesure, mais par la plus ou moins grande netteté du front.

Résultats expérimentaux

Ils vérifient souvent d'une façon convenable les prévisions théoriques. Il est bon d'éviter, autant

que possible, les systèmes donnant des complications. Nous avons beaucoup utilisé, comme réactifs, des sulfates solubles diffusant contre du chlorure de baryum.

Nous constatons parfois, lors de l'évolution de la diffusion, un dépassement du front limite théorique F_p.

Parmi les causes d'erreur inévitables, nous signalons le gonflement du gel par les sels, qui provoque la formation de ménisques convexes aux extrémités du tube.

A des fins de comparaison, nous voulons faire un montage permettant d'étudier la diffusion double dans l'eau pure enfermée dans un tube capillaire.

L'ensemble de nos résultats, déjà important, justifie une publication ultérieure.

Conclusion

Nous avons construit un cadre idéal, en partant d'hypothèses simples, dans un domaine où les cas particuliers abondent (retards à la précipitation, solubilité du précipité dans l'un des réactifs, protection de ce précipité par le gel, etc...). Il ne faut donc pas s'attendre à ce que tous les systèmes observés entrent exactement dans ce cadre.

Mais, précisément, l'un des gros intérêts de la question est de rechercher et d'interpréter pour chaque système étudié, les écarts entre les résultats des mesures et les lois que nous venons d'indiquer.

De toute façon, nous pensons que notre travail doit contribuer à rendre plus quantitatives les méthodes d'analyse par diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. STEPHAN. — *Wiener Sitz.*, 1878, 77, 371.
(2) SALVINIEN, MOREAU et GAUFRES. — *J. Chim. Phys.*, 1953, 50, 1.
(3) SALVINIEN et GAUFRES. — *C. R*, 1954, 238, 798.

DISCUSSION

A. Adamson. — Savez-vous si des expériences semblables aux vôtres ont été faites avec des corps réagissant pour former un produit *soluble*? On pourrait, par exemple, prendre un acide et une base, ou un ion métallique et un agent complexant. Si ce produit est très stable, la réaction se ferait dans un seul sens et l'on éliminerait la complication possible due à la formation de précipité.

J. Salvinien. — On a effectivement fait des expériences de ce genre, mais en diffusion simple (méthode de l'indicateur). Il serait intéressant de les faire en diffusion double, comme le suggère M. Adamson.

LE COMPORTEMENT DE QUELQUES SELS PEU SOLUBLES DANS UN MILIEU AQUEUX DE GÉLATINE

par Bozo TEZAK, Ranko WOLF et Stanka KRATOHVIL

[*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Université de Zagreb, Yougoslavie*]

SOMMAIRE

Pour éviter les interférences entre les nombreux facteurs qui interviennent dans les diffusions avec précipitations, tels que les concentrations, et les propriétés particulières des constituants du système, le temps de diffusion et les facteurs qui lui sont liés, etc..., nous avons étudié le processus de précipitation dans des systèmes isolés, avec une gamme de concentrations comparables à celles que l'on peut observer lors d'une diffusion.

En particulier, on a discuté la phénoménologie de l'action la gélatine sur les systèmes aqueux d'halogénures d'argent (1), de $Ag_2Cr_2O_7$ + NaCl + HNO_3 (2) et de $FeCl_3$ + NaCl + HCl ou NaOH (3).

On a montré aussi que de faibles modifications dans la concentration de l'un des composants peuvent provoquer un changement appréciable de l'aspect des diverses structures.

Un essai de représentation des divers facteurs déterminants dans un modèle à trois dimensions a été tenté pour le système : $FeCl_3$ + NaCl + HCl ou NaOH dans la gélatine en milieu aqueux.

Dans les réactions et les structures obtenues par les phénomènes de diffusion, il est très difficile de mettre en relief la véritable nature des facteurs qui agissent. Outre l'influence des rapports de concentration des composants et des produits qui réagissent, et le facteur temps, au-dessus de tout cela il y a aussi un troisième groupe de facteurs qui peut être très caractéristique et qui est représenté par les propriétés constituantes de toutes les substances prenant part au phénomène ou agissant sur les structures. C'est la raison pour laquelle, en considérant les réactions et les structures de diffusion, il est quelquefois impossible de résoudre les systèmes complexes en unités plus simples. Il semble donc avantageux de faire l'inverse et de suivre d'abord les phénomènes dans des systèmes isolés simplifiés en supposant qu'ils représentent les parties caractéristiques du phénomène complexe de diffusion.

Dans une série de recherches, on a déjà montré que de petites différences dans la concentration de l'un des composants en réaction, même dans des phénomènes de précipitation relativement très simples, peuvent être responsables de la qualité, de la quantité et du temps d'apparition du précipité (1).

Nous voulons souligner spécialement le rôle des facteurs essentiels et caractéristiques qui sont liés à la composition du système en question.

A cet égard, l'influence de la gélatine sur les phénomènes dans les systèmes aqueux, tels que la précipitation des halogénures d'argent, du bichromate d'argent et de l'hydroxyde ferrique, tous à l'état naissant, peut servir d'exemple. Comme les systèmes d'halogénures d'argent ont été le sujet de nombreuses recherches antérieures (2), nous ne mentionnerons que brièvement leurs principales caractéristiques.

Dans la réalisation des expériences, nous avons appliqué les techniques habituelles pour le préparation, l'observation et l'interprétation des résultats (3). Les résultats expérimentaux sont indiqués sans description des détails.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Système d'halogénures d'argent à l'état naissant dans un milieu aqueux à la gélatine.

En ce qui concerne l'influence de la gélatine sur la formation des précipités d'halogénures d'argent à l'état naissant, les régions de protection et de coagulation peuvent être différenciées. Par suite des propriétés amphotères de la gélatine, ces phénomènes caractéristiques sont visibles aussi bien dans les sols positifs que dans les sols négatifs d'halogénures d'argent.

Il est important de noter que, lors de la précipitation dans un milieu aqueux à la gélatine, on peut distinguer la coagulation et la cristallisation; l'action coagulante des sels neutres étant beaucoup plus influencée (habituellement complètement inhibée)

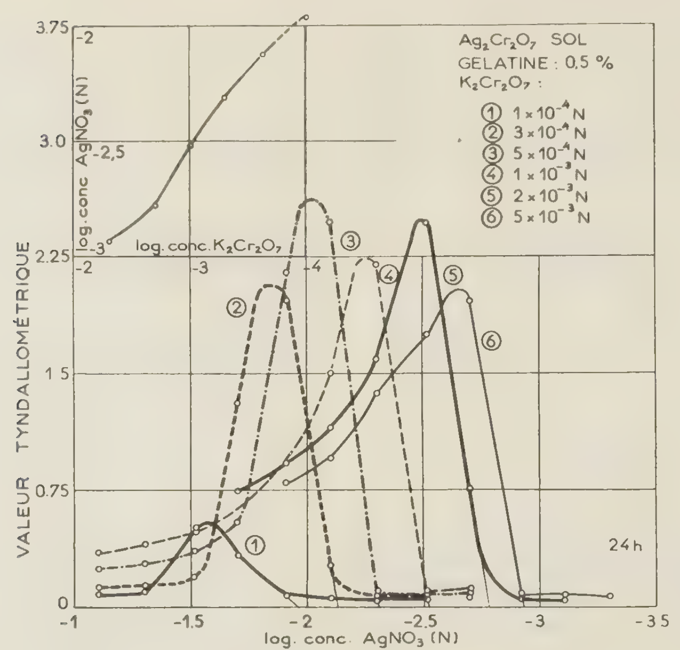


Fig. 1. — L'influence de la variation des concentrations de $K_2Cr_2O_7$ (concentration du sol en bichromate) sur la position du maximum de précipitation de la courbe de précipitation de $Ag_2Cr_2O_7$ dans un milieu eau-gélatine (tyndallogrammes de concentration après 24 h; turbidité des systèmes en fonction de la concentration de $AgNO_3$.)

Petit schéma : variation de la position du bord droit du maximum en fonction de la concentration en $K_2Cr_2O_7$.

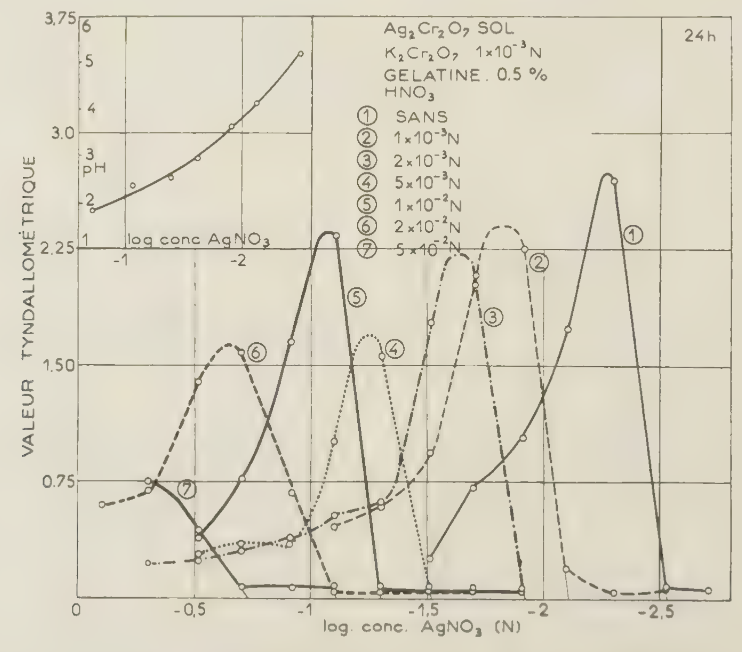


Fig. 2. — L'effet de la variation de la concentration du NHO_3 sur la position du maximum de précipitation de la courbe de précipitation de $Ag_2Cr_2O_7$ dans un milieu eau-gélatine (tyndallogrammes des concentrations après 24 h; turbidité en fonction de la concentration de $AgNO_3$).

Petit schéma : variation liant la position du bord du maximum au pH du milieu.

par des concentrations relativement faibles de gélatine (2).

En général, il est possible de distinguer dans le phénomène de précipitation trois types différents de maxima, à savoir le maximum isoélectrique, le maximum de concentration, et le maximum de cristallisation (4). L'influence de la gélatine sur la formation de ces maxima est différente suivant le rôle des phénomènes de cristallisation dans le mécanisme de la précipitation.

Système $Ag_2Cr_2O_7$ — AgCl à l'état naissant dans un milieu aqueux à la gélatine.

En présence de gélatine (0,5 %) la courbe de précipitation du bichromate d'argent, comme on le voit sur les tyndallogrammes de concentration de la figure 1, donne un maximum très visible. A ce maximum, le système est d'une couleur brun-rouge foncé; en dehors du maximum, aux très petites concentrations de nitrate d'argent, il y a des systèmes jaune clair, tandis qu'aux plus fortes concentrations on observe des sols stables rouges. La position du maximum, dans l'échelle des concentrations du nitrate

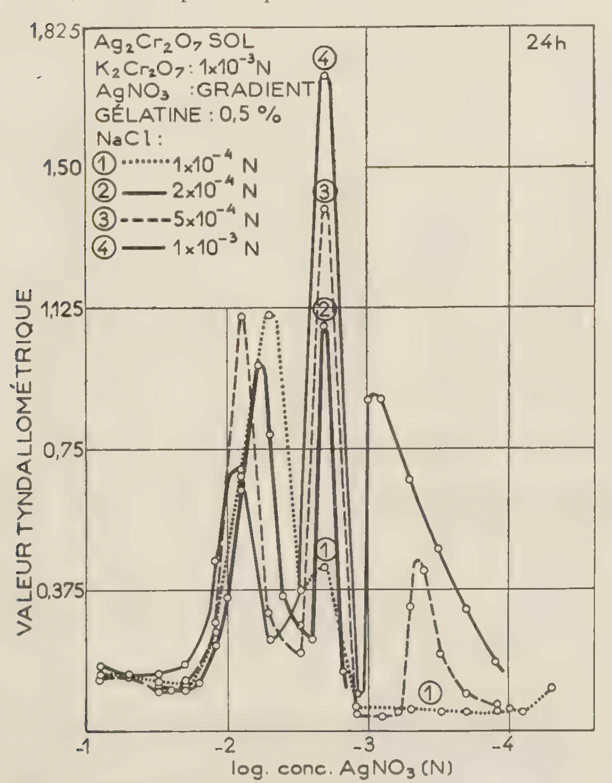


Fig. 3. — L'effet de l'addition de NaCl au système $Ag_2Cr_2O_7$ dans un milieu eau-gélatine, provoquant trois maxima de précipitation au lieu d'un.
(Tyndallogrammes de concentration après 24 h; turbidité en fonction de log concentration de $AgNO_3$).

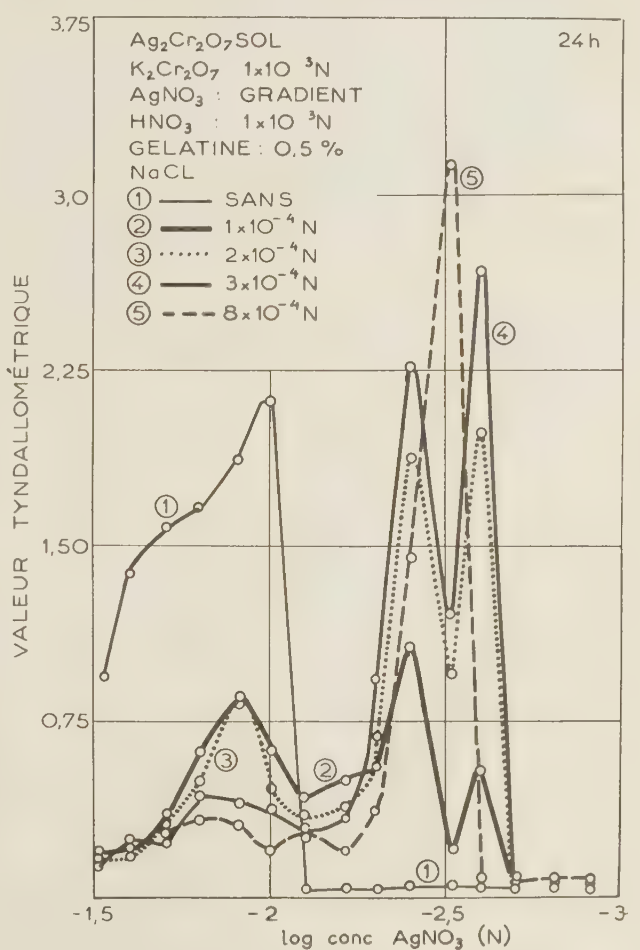


Fig. 4. — Système $AgNO_3$ — $K_2Cr_2O_7$ — NO_3H. Mise ne évidence de la nature complexe du maximum de précipitation jaune orangé (tyndallogrammes de la concentration après 24 h; turbidité en fonction de la concentration en $AgNO_3$).

d'argent, dépend de la concentration du sol en bichromate de potassium. Quand cette concentration diminue, le maximum se déplace vers les plus grandes concentrations de nitrate d'argent. Dans le petit schéma de la figure 1, on donne les limites du maximum du côté des plus petites concentrations du sol.

Avec de plus fortes concentrations en ions hydrogène, le maximum se déplace également vers les plus grandes concentrations de nitrate d'argent, tandis que l'allure de la courbe n'est pas modifiée. Cette modification de la limite est indiquée sur la figure 2. Dans le diagramme supplémentaire, on peut voir le rapport entre le pH et la limite du bord

droit du maximum. On peut noter que dans un milieu aqueux pur il y a un déplacement analogue.

L'addition de chlorure de sodium provoque la formation de trois maxima (fig. 3). Les maxima sont les suivants : 1°, le blanc, 2°, le jaune orangé (c'est celui qui domine) et 3° le rouge foncé qui est presque le même que dans le système au bichromate d'argent seul. Puisque le premier maximum apparaît dans la région où le nitrate d'argent et le chlorure de sodium sont en quantités équivalentes, il est normal de supposer qu'il s'agit du maximum relatif au chlorure d'argent, conformément aux expériences réalisées avec le système chlorure d'argent pur. Avec des concentrations plus fortes de chlorure, ce maximum se déplace vers les concentrations plus élevées de nitrate d'argent. La position du maximum jaune orangé est indépendante de la concentration en chlorure de sodium; seule, son intensité est influencée. Les particules formées à ce maximum sont probablement dues à la précipitation du bichromate d'argent par le chlorure d'argent Une plus forte concentration en ions hydrogène produit un déplacement vers les fortes concentrations du nitrate et fournit des courbes de précipitation plus différentes les unes des autres, comme on le voit sur la figure 4. Il est intéressant de noter que ce maximum peut être séparé en deux maxima : un rouge et un orangé qui, bien que très proches, sont toujours séparables.

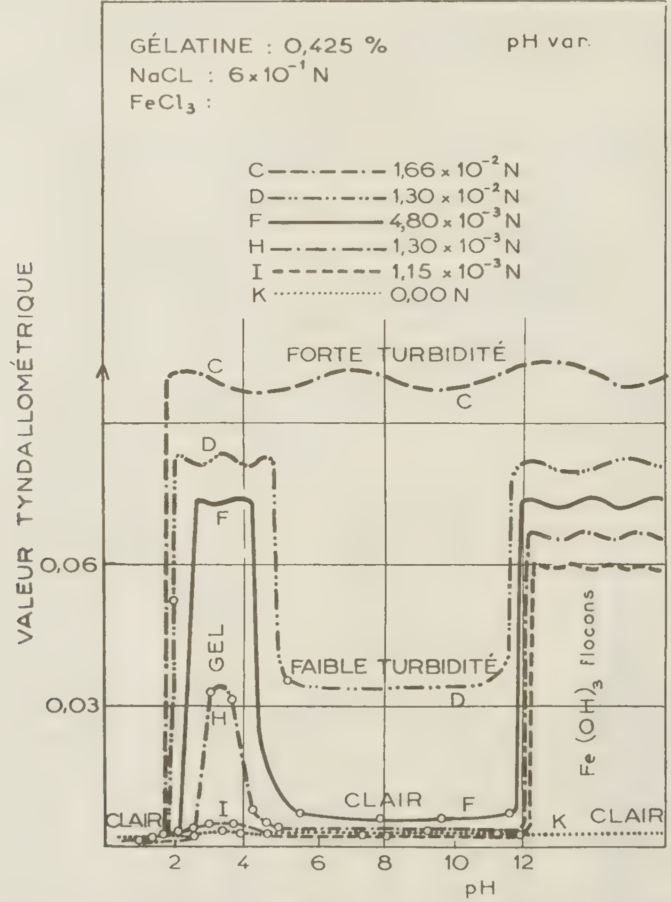


Fig. 5. — Système : 0,425 % de gélatine + 6 × 10^{-1} N NaCl + $FeCl_3$ + pH var. Turbidité du système, en fonction de la valeur du pH,. pour différentes concentrations de $FeCl_3$. Types de courbes de précipitation.

Système $Fe(OH)_3$—NaCl à l'état naissant dans un milieu aqueux à la gélatine.

Un tel système est formé de quatre composants :

$FeCl_3$ + NaCl + gélatine + HCl ou NaOH (5). Le comportement du système est réellement conditionné par les concentrations de ces composants et le pH du milieu. Il y a alors différentes régions : celle du gel, celle des flocons de $Fe(OH)_3$, celle où des flocons de $Fe(OH)_3$ sont unis à du gel pour former des agrégats bruns, et celle des solutions claires (fig. 8).

On a fait varier systématiquement le pH pour certaines séries d'expériences. Dans chaque série, les concentrations de $FeCl_3$ et NaCl étaient maintenues constantes mais changées systématiquement d'une série à l'autre.

La figure 5 montre les courbes tyndallométriques pour des concentrations différentes de $FeCl_3$ et une concentration donnée de NaCl (6×10^{-1} N). Les valeurs du pH sont portées en abscisses, et les valeurs tyndallométriques en ordonnées.

La figure 7 est la projection de la figure 6, les états particuliers des systèmes étant représentés dans le plan ; la concentration de $FeCl_3$ et le pH sont portés en coordonnées tandis que la concentration de NaCl est constante.

Le comportement du système, pour différentes valeurs du pH et des concentrations de $FeCl_3$ et NaCl, peut être représenté par des figures analogues à celles de la figure 7. En combinant tous ces diagrammes, on obtient le diagramme tridimensionnel de la figure 8 où les propriétés du système sont indiquées en fonction des trois principaux paramètres, c'est-à-dire les concentrations de $FeCl_3$, NaCl et les valeurs du pH.

Les diagrammes des plans horizontaux de la figure 8 représentent les systèmes où la concentration de NaCl est constante, tandis que la concen-

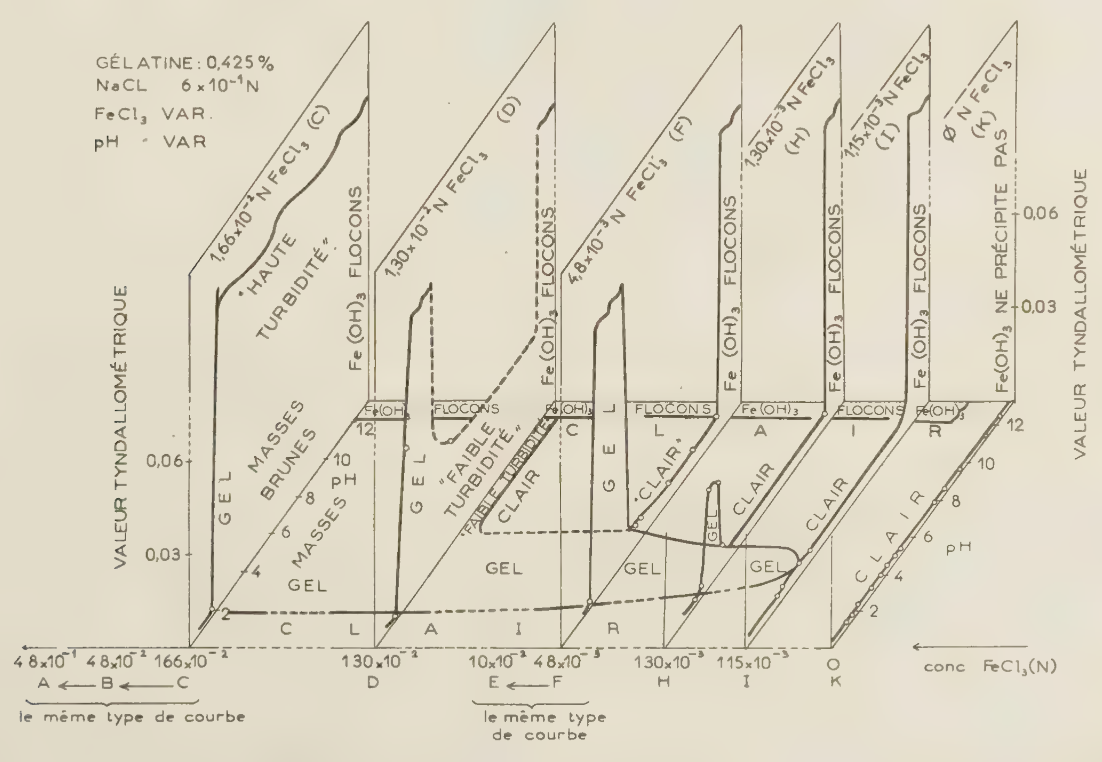


Fig. 6. — Système : 0,425 % de gélatine + 6×10^{-1}N NaCl + $FeCl_3$ var + pH var
Diagramme tridimensionnel représentant la turbidité en fonction de la concentration de $FeCl_3$ et de la valeur du pH (construit d'après les données de la figure 5).

Si toutes ces courbes sont disposées le long d'un axe représentant la concentration de $FeCl_3$ (à l'échelle log.), on obtient le diagramme tridimensionnel de la figure 6, où les valeurs tyndallométriques sont portées en fonction du $FeCl_3$ et du pH (la concentration de NaCl étant la même, c'est-à-dire 6×10^{-1} N).

tration de $FeCl_3$ et le pH varient. Les diagrammes des plans verticaux montrent les comportements des systèmes en fonction de la concentration du NaCl et du pH, pour une concentration donnée de $FeCl_3$.

Pour étudier un tel système complexe de quatre composants, on l'a divisé en systèmes plus simples

que l'on a étudiés séparément. Un tel procédé a été mis en œuvre pour une solution aqueuse selon le schéma suivant :

gélatine + $FeCl_3$ + NaCl + pH

$FeCl_3$+NaCl+pH ↗ ↑ ↖ gélatine+NaCl+pH

↑ + NaCl + NaCl ↑ + NaCl

$FeCl_3$+pH gélatine+pH

↙

gélatine + $FeCl_3$ + pH

Les deux systèmes fondamentaux sont des solutions aqueuses de $FeCl_3$ (8) et de gélatine (7) d'acidité variable; par l'addition de NaCl et la fusion des deux systèmes précédents, on obtient des systèmes variés renfermant un plus grand nombre de composants.

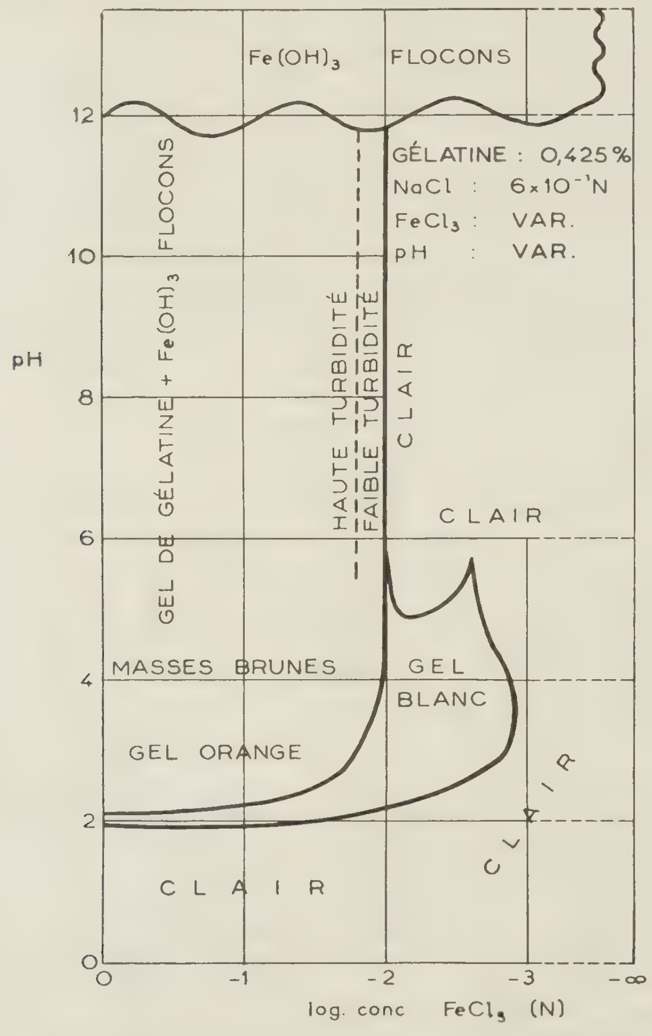


Fig. 7. — Système : 0,425 % de gélatine + 6×10^{-1} N NaCl + $FeCl_3$ var + pH var. La projection de la figure 6 (plus détaillé).

DISCUSSION

Dans la longue histoire du phénomène de diffusion, et spécialement des structures périodiques, un grand nombre de théories et d'explications ont été proposées (8). Bien qu'il semble possible que la théorie de la sursaturation ou, dans d'autres cas, la théorie de

la coagulation, puissent être appliquées avec plus ou moins de succès, nous sommes enclins à donner une part prépondérante à l'influence de la nature des systèmes.

et de structure liées à la diffusion, il est nécessaire d'être renseigné sur les systèmes simples faisant partie des systèmes beaucoup plus complexes représentés par nos modèles tridimensionnels du phéno-

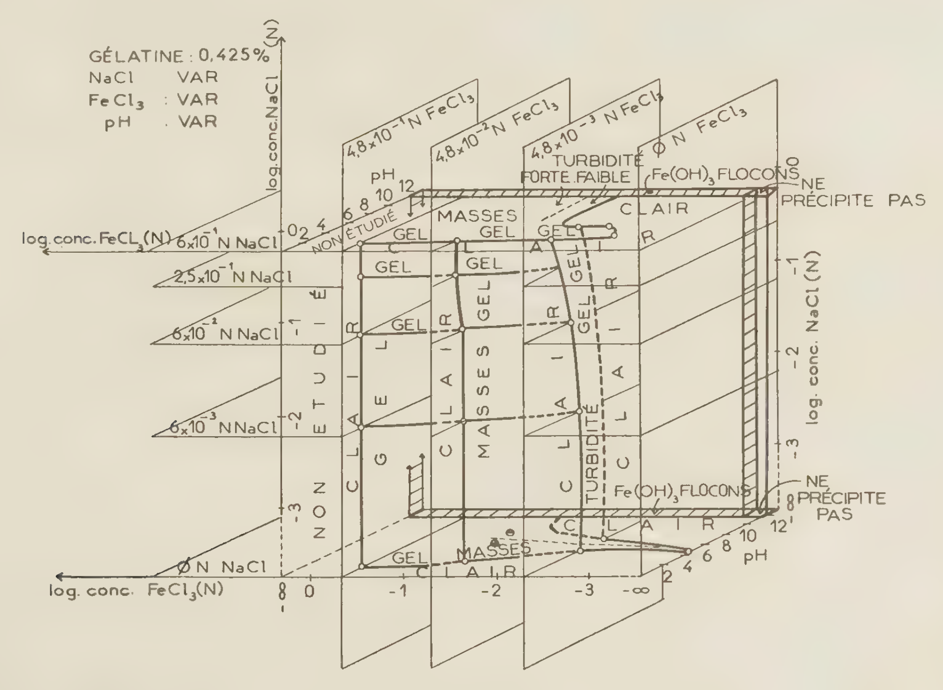


Fig. 8. — Système : 0,425 % de gélatine + NaCl var. + $FeCl_3$ var + pH var.
Diagramme tri-dimensionnel représentant le comportement du système à quatre composants, en fonction des concentrations de NaCl, $FeCl_3$ et de la valeur du pH. (Construit d'après un diagramme analogue à celui de la figure 7, mais pour des concentrations différentes de NaCl.)

Dans les trois exemples où nous étudions l'influence de la gélatine sur les halogénures d'argent, $Ag_2Cr_2O_7$ et $Fe(OH)_3$, les différences sont tout à fait frappantes. Dans les systèmes d'halogénures d'argent, si nous supprimons l'inhibition de la coagulation par les sels neutres, il n'y a pas une différence essentielle dans la formation du précipité en présence ou en l'absence de gélatine. Avec les systèmes $Ag_2Cr_2O_7$, la présence de la gélatine est essentielle pour l'existence d'un maximum de précipitation qui n'est ni un maximum de pure cristallisation, ni un maximum de coagulation, ni un maximum isoélectrique. Comme nous l'avons vu, l'addition d'ions chlore est responsable de la formation d'un nouveau maximum qui peut jouer un rôle décisif dans la formation des structures périodiques. Finalement, avec les systèmes de sels ferriques, la différence de comportement est plus évidente si l'on tient compte des changement produits par l'addition de NaCl, et de HCl ou NaOH (variations du pH) [8, 7].

Ainsi, pour discuter sur les questions de réactions mène de précipitation [9]. On ne pourra découvrir le véritable mécanisme de nombreux phénomènes de diffusion, par application des lois relativement simples de ce phénomène, que si l'on connaît les positions des points caractéristiques des différents processus de précipitation, tels que les maxima mis en évidence au cours de nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Matijevic et B. Tézak. — *Kolloid Z.*, 1952, **125**, 1.
E. Matijevic. — *Chimia*, 1955, 9, 287.
(2) B. Tezak et coll. — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 301.
B. Tezak et S. Keathovil-Babic. — *Arhiv Kem.*, 1952, 24, 67.
B. Tezak et S. Kratohvil. — *J. Polymer Sci.*, 1954, 12, 221.
(3) B. Tezak. — *Z. Physik. Chem.*, 1935, **A** 175, 219.
B. Tezak, E. Matijevic et K. Schulz. — *J. Phys et Colloid Chem.*, 1951, 52, 1557.
(4) B. Tezak. — *Arhiv Kem.*, 1947, 19, 19.
(5) R. Wolf et B. Tezak. — *Croat. Chem. Acta*, 1957, 29, sous presse.

(6) B. Tezak et R. Wolf. — *Arhiv Kem.*, 1953, **25**, 39.
(7) G. Stainbsy. — *Nature*, 1952, **169**, 662.
A. Katchalsky. — *J. Polymer. Sci.*, 1951, **58**, 393.
H. Boedtker et P. Doty. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 968.
(8) R. Liesegang. — *Z. Phys. Cnem.*, 1897, **23**, 365.
W. Ostwald. — *Kolloid Z.*, *Zsigmondy, Festschrift*, 1925, **36**, 380.
E. S. Hedges. — *Anneaux de Liesegang*, Londres (1932).
S. Veil. — Les périodicités de Structure, Paris 1935.
B. Tezak. — *Kolloid Z.*, 1934, **68**, 60.
Pacter A. et R. Matalon. — *Disc. Farad. Soc.*, 1954, **18**, 161.
R. Matalon et A. Pacter. — *J. Colloid Sci.*, 1955, **10**, 47.
(9) *Discussions de la Faraday Society*, 1954, '8. « *Coagulation et Floculation*, p. 222 (Tezak).

CHROMATOGRAPHIE DE PRÉCIPITATION PAR DIFFUSION DANS LES GELS (Note IV).

par G. CETINI et F. RICCA

[*Université de Turin, Italie*]

SOMMAIRE

A la suite de nos recherches précédentes nous avons entrepris l'étude du mécanisme de séparation de différents précipités. Nous reportons ici les résultats obtenus en faisant diffuser $FeCl_3$ et $ZnCl_2$ dans de la gélatine contenant K_2HPO_4. L'emploi du ^{32}P nous a permis d'obtenir les courbes de concentration des phosphates.

Introduction.

On a précédemment signalé ([1], [2] et [3]) la possibilité de séparer les cations minéraux au moyen d'un procédé qui peut encore être appelé chromatographique pour ce qui concerne les résultats, mais dont le mécanisme est surtout basé sur les phénomènes de diffusion et de précipitation.

En déposant un certain volume de solution contenant un mélange de deux cations différents ou plus à la surface d'un gel (gélatine, agar, amidon, etc...), renfermant un électrolyte dont l'anion peut former, avec les cations de la solution, des composés peu solubles, on assiste à la formation de bandes nettes des différents précipités, séparés par des intervalles clairs.

L'amplitude de l'intervalle de séparation est inversement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte précipitant et directement proportionnelle tant à la concentration de l'électrolyte externe qu'à la concentration du colloïde qui forme le gel.

La séparation des différentes bandes est souvent compliquée à cause de l'apparition de précipités rythmiques, qui mettent en évidence la parenté entre le mécanisme de ce singulier processus chromatographique et le phénomène très connu de Liesegang.

Pour avoir des indications plus claires à propos de ce phénomène, on a jugé indispensable d'en suivre l'évolution au cours du temps, et d'en simplifier les conditions aux limites en maintenant constante la concentration de la solution en contact avec le gel.

Afin de n'avoir pas seulement des résultats en ce qui concerne la position et l'extension des précipités, résultats qu'on peut déduire de l'observation directe, mais aussi quant aux concentrations des réactifs diffusants mutuellement, il peut être d'une grande aide d'employer des radio-isotopes.

En vue d'une telle possibilité on a choisi comme précipitant K_2HPO_4 qui peut être marqué avec ^{32}P.

Pour les cations, on a choisi le couple Fe-Zn, tant parce qu'il donne lieu avec K_2HPO_4 à une excellente séparation, que parce qu'il nous sera possible d'opérer ensuite avec ^{59}Fe et ^{65}Zn.

Partie expérimentale.

On a employé de la gélatine Coignet, marque or, à 10 %, contenant une solution 0,05 N de K_2HPO_4, marquée avec ^{32}P. On a coulé le gel dans des boîtes minces de plexiglas, dont une partie, à l'une des extrémités, était laissée vide pour servir de réservoir aux solutions. La surface du gel a été ensuite recouverte d'une feuille mince de polythène, absorbant environ 10 % des radiations de ^{32}P.

On a fait trois séries d'expériences, en mettant en contact avec le gel :

1) une solution 0,5N de $FeCl_3$;
2) une solution 0,5N de $ZnCl_2$;
3) une solution mixte des deux sels, 0,5N pour chacun d'eux.

Puisque, dans le cas du mélange, le précipité de Fe suit le précipité de Zn, on a cru bon de faire ensuite une quatrième expérience, en faisant diffuser $FeCl_3$, d'une solution 0,5N, dans un gel contenant du phosphate de zinc 0,05N, précipité à chaud dans la gélatine. La concentration de la solution a été maintenue à peu près constante pendant toute l'expérience, grâce à des renouvellements fréquents.

Étant donnée la transparence du matériel employé, on a pu observer directement l'avancement des fronts de précipitation.

Pour l'étude des courbes de distribution des phosphates, on a employé un dispositif simple qui permettait de déplacer à vitesse constante la boîte

sous une fente étroite, en face de laquelle on laissait dans une position rigoureusement fixe, un tube normal G.M. pour radiations β, avec une fenêtre terminale en mica.

Le tube était raccordé à un « ratemeter » de précision, relié à son tour à un appareil automatique d'enregistrement. En travaillant avec du phosphate, dont l'activité spécifique est suffisamment élevée, il est possible d'avoir des enregistrements très réguliers et satisfaisants.

Résultats.

La figure nº 1 montre que le front des précipités avance proportionnellement à la racine carrée du temps.

Les longueurs sont mesurées en millimètres, et les temps en minutes.

La ligne en tirets marque la marge postérieure du précipité de Zn, et l'espace compris entre la ligne du fer et celle en tirets mesure donc l'intervalle de séparation entre les deux zones.

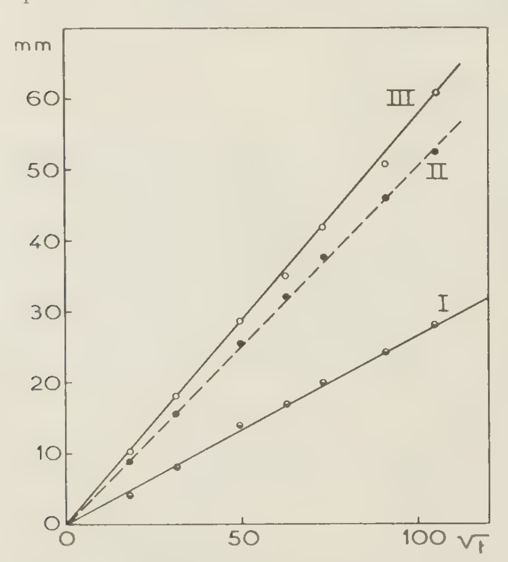


Fig. 1. — Diffusion du mélange $FeCl_3$ — $ZnCl_2$ dans de la gélatine avec K_2HPO_4
I. front d'avancement du précipité formé par Fe
II. marge postérieure du précipité formé par Zn
III. front d'avancement du précipité formé par Zn

Nous n'avons pas pu déterminer la position de la marge postérieure du précipité de fer, faute de netteté.

La vitesse de propagation du précipité de fer est sensiblement la même soit dans le cas qui vient d'être considéré, soit quand $FeCl_3$ diffuse seul dans la gélatine contenant K_2HPO_4 ou le précipité de $Zn_3(PO_4)_2$.

Ce phénoméne est mis en évidence par la figure nº 2.

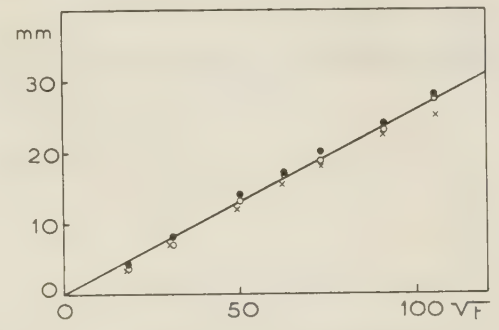


Fig. 2. — Propagation du précipité formé par Fe
● diffusion du mélange $FeCl_3$ — $ZnCl_2$ |dans la gélatine avec K_2HPO_4
○ diffusion de $FeCl_3$ dans la gélatine avec $Zn_3(PO_4)_2$.
× diffusion de $FeCl_3$ dans la gélatine avec K_2HPO_4.

La figure nº 3 montre au contraire la variation de la vitesse de propagation du précipité de Zn, selon

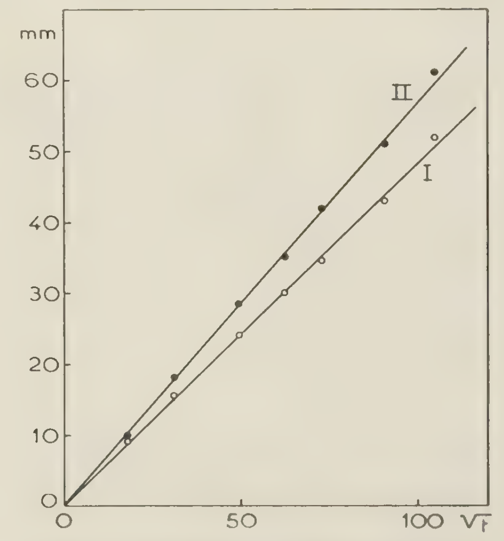


Fig. 3. — Propagation du précipité formé par Zn
I. Diffusion de $ZnCl_2$
II. Diffusion du mélange $ZnCl_2$ — $FeCl_3$

que $ZnCl_2$ diffuse tout seul ou bien avec $FeCl_3$.

Dans la figure nº 4 enfin, on peut comparer les valeurs des intervalles de séparation des précipités.

Il faut en effet observer à ce propos que, même lorsqu'on fait diffuser $FeCl_3$ dans la gélatine contenant le phosphate de zinc, entre le précipité de fer et celui de zinc se forme une bande transparente, qui s'élargit avec le temps.

Nous reportons aussi figure 4 les valeurs de la bande claire que le précipité de zinc laisse derrière

lui quand on fait diffuser $ZnCl_2$ seul dans la gélatine contenant K_2HPO_4.

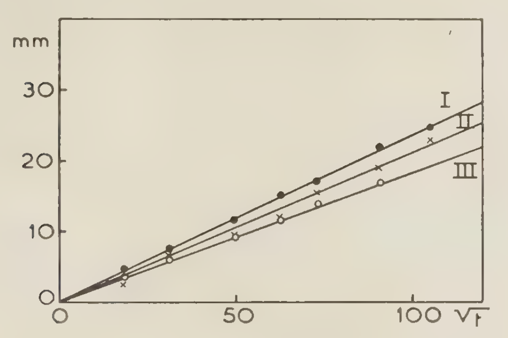


Fig. 4. — Intervalles de séparation.
I. diffusion du mélange $FeCl_3$ — $ZnCl_2$ dans la gélatine avec K_2HPO_4.
II. diffusion de $FeCl_3$ dans la gélatine avec $Zn_3(PO_4)_2$
III. Diffusion de $ZnCl_2$ dans la gélatine avec K_2HPO_4

En ce qui concerne les courbes relatives à la concentration des ions phosphates ici reproduites, on a naturellement corrigé les valeurs expérimentales en tenant compte de l'affaiblissement de l'activité du ^{32}P avec le temps, tandis qu'on n'a pas tenu compte des erreurs qui dépendent de la largeur finie de la fente et de la lenteur avec laquelle le « ratemeter » répond aux brusques variations d'activité.

Si nous ne pouvons donc pas tirer des données rigoureusement quantitatives de ces courbes, celles-ci peuvent toutefois nous donner des indications très utiles au sujet du phénomène étudié.

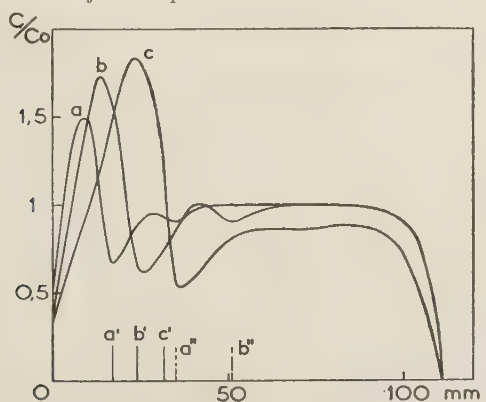


Fig. 5. — Distribution des phosphates par diffusion du mélange $FeCl_3$ — $ZnCl_2$ dans la gélatine avec K_2HPO_4
a) depuis 2 j 17 h
b) — 5 j 17 h 30 mn
c) — 12 j 17 h 15 mn
a', *b'*, *c'* et *a"*, *b"* ... marquent respectivement les positions des fronts d'avancement du fer et du zinc.

Nous n'avons ici reproduit que quelques-unes des courbes qu'on a obtenues expérimentalement. L'ensemble des courbes expérimentales nous démontre néanmoins la régularité des modifications décrites ci-dessus.

Dans le diagramme n° 5 sont reproduites les courbes se rapportant à la diffusion de $FeCl_3$ et de $ZnCl_2$. Il faut noter que :

1) La courbe des concentrations présente deux maxima correspondant aux deux précipités, mais le second est très peu développé et il va s'atténuant avec l'avancement du front du zinc.

2) Le front d'avancement du précipité de zinc correspond pratiquement au second minimum, mais il va disparaissant à mesure que la diffusion progresse et que le minimum devient moins net. Pour la dernière des courbes reproduites ici, ce front apparaissait très difficilement identifiable.

3) Le second maximum ne correspond pas au précipité de zinc, mais à l'espace clair entre les deux précipités.

4) Le front d'avancement du précipité de fer coïncide pratiquement avec le premier minimum.

Il n'est pas possible de comparer la position du premier maximum à celle du front postérieur du précipité de fer, à cause de la difficulté déjà mentionnée d'établir l'extension réelle du précipité.

Dans le diagramme n° 6 nous avons reproduit les courbes concernant la diffusion de $FeCl_3$ à l'intérieur de la gélatine qui contient le précipité de phosphate de zinc.

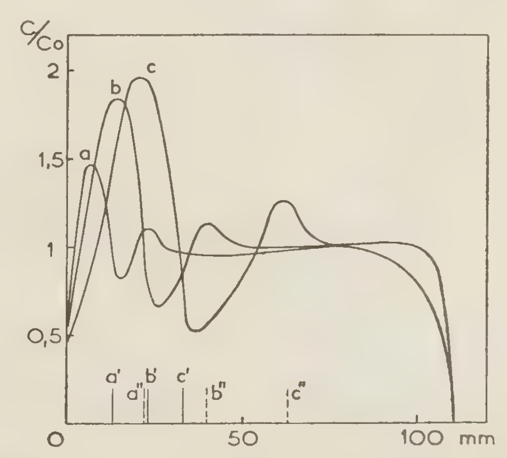


Fig. 6. — Distribution des phosphates par diffusion de $FeCl_3$ dans la gélatine avec $Zn_3(PO_4)_2$
a) depuis 1 j 17 h 30 mn
b) — 15 j 17 h 45 mn
c) — 13 j 16 h 30 mn
a', *b'*, *c'*, et *a"*, *b"*, *c"* marquent respectivement les positions du front d'avancement du fer, et de la marge postérieure du zinc.

On peut observer que :

1) La courbe des concentrations présente aussi dans ce cas deux maxima : l'un correspondant au précipité de fer, et l'autre correspondant au précipité de zinc, qui « se retire » en face de la progression du fer, en déterminant même dans ce cas l'apparition d'un intervalle transparent de séparation. Le second maximum se manifeste bien plus nettement que dans le cas précédent, et il va s'accentuant au cours du temps de plus en plus.

2) Le front d'avancement du précipité de fer coïncide pratiquement avec le premier minimum dans la concentration du phosphate.

3) Le front de recul du précipité de zinc coïncide avec le second maximum de la concentration du phosphate.

Dans les figures n° 7 et n° 8, nous avons enfin reproduit les courbes qu'on obtient en faisant diffuser séparément $FeCl_3$ et $ZnCl_2$ dans la gélatine renfermant K_2HPO_4.

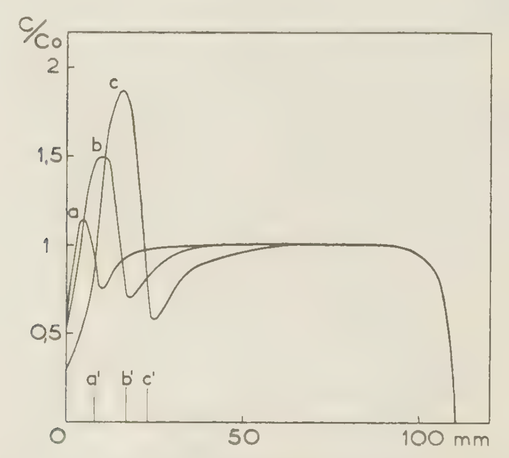


Fig. 7. — Distribution des phosphates par diffusion de $FeCl_3$ dans la gélatine avec K_2HPO_4
a) depuis 15 h 30 mn
b) — 2 j 26 h 30 mn
c) — 5 j 17 h
a', *b'*, *c'* marquent les positions du front d'avancement du fer

Ces courbes peuvent être comparées très utilement aux précédentes.

Conclusions.

Ce qui frappe le plus, parmi les résultats que nous avons obtenus, est sans doute la loi de propagation des précipités, selon laquelle le temps nécessaire, pour que le front d'avancement atteigne un point d'abscisse donnée, est proportionnel au carré de cette abscisse.

Il est bien connu qu'une telle loi représente la solution fondamentale du problème de Stefan; et l'on sait aussi que l'hypothèse d'Adair et l'artifice mathématique fondé sur cette hypothèse nous permettent d'appliquer cette loi même aux déplacements du front de précipitation; c'est, d'autre part, la loi la plus générale qui règle le phénomène, si difficile à contrôler, de la précipitation rythmique.

L'observation de cette loi signifie que les phénomènes locaux de précipitation ne modifient pas l'allure moyenne de la courbe de diffusion.

Les mêmes considérations sont suggérées par la mise en évidence expérimentale d'autres résultats, tels que les déplacements presque identiques du précipité de fer dans les trois cas différents qu'on a examinés (voir fig. 2).

Il est clair, en effet, que, si le phénomène de la précipitation troublait sensiblement la progression de la diffusion, on aurait des différences nettes suivant la distribution et la mobilité du précipitant à l'intérieur du gel.

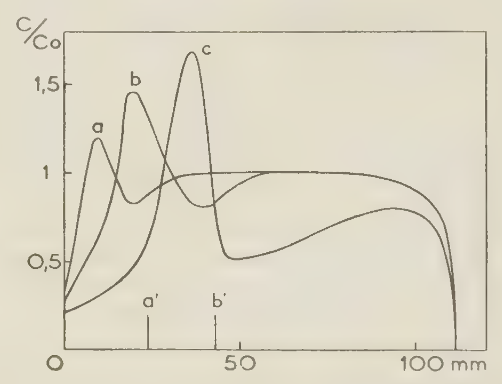


Fig. 8. — Distribution des phosphates par diffusion de $ZnCl_2$ dans la gélatine avec K_2HPO_4
a) depuis 1 j 16 h 45 mn
b) — 5 j 17 h 15 mn
c) — 12 j 17 h 30 mn
a', *b'* marquent les positions du front d'avancement du zinc.

L'autre observation fondamentale concerne la disparition des précipités.

Il est singulier que, dans toutes les séries de courbes ici reproduites, on puisse observer non seulement un élargissement du maximum correspondant à la zone du précipité, et dû à l'élargissement de la zone même, mais aussi son déplacement suivant le sens de la diffusion, avec l'apparition et l'élargissement d'une bande pauvre en précipité, au contact de la solution.

Le phénomène est particulièrement évident dans les courbes de la figure n° 8, qui concernent la diffusion de $ZnCl_2$ dans de la gélatine contenant K_2HPO_4.

Le phénomène est dans ce cas rendu visible grâce à l'apparition d'une bande transparente, qui suit le

précipité, dont la progression est illustrée par la courbe III de la figure n° 4.

Enfin la troisième donnée essentielle est représentée par l'existence d'un intervalle de séparation net et large entre les deux précipités, qui va s'élargissant avec le temps.

Le fait que ce phénomène se vérifie même dans le cas où l'on fait diffuser $FeCl_3$ dans de la gélatine contenant le phosphate de zinc (avec l'accumulation caractéristique du précipité correspondant au front postérieur) semble démontrer qu'il s'agit d'un phénomène étroitement lié à l'existence de précipités de solubilités différentes, plutôt qu'au simple mécanisme de diffusion.

Il faudra néanmoins chercher la réponse à ce problème, comme à tous les autres soulevés ici, dans une généralisation plus large des résultats obtenus jusqu'à présent, afin d'établir des relations quantitatives qui puissent en éclaircir le mécanisme.

Il sera naturellement indispensable de comparer les courbes de distribution non seulement des phosphates, mais de tous les constituants du système.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Milone et Cetini. — *Ann. Chim.*, 1953, **43**, 648.
(2) Milone, Cetini et Ricca. — *Ann. Chim.*, 1953, **43**, 659.
(3) Milone, Cetini et Ricca. — *Ann. Chim.*, 1955, **45**, 1018.

PRECIPITÉS RYTHMIQUES SUR PAPIER

par M. MILONE, G. CETINI et F. RICCA

[*Université de Turin, Italie*]

SOMMAIRE

On expose des expériences qui démontrent qu'on peut produire le phénomène de la précipitation rythmique sur papier filtre en faisant diffuser des électrolytes dans des bandelettes de papier pour chromatographie imprégné avec des solutions de certains précipitants.

On rapporte les résultats obtenus par des techniques différentes et par l'emploi de plusieurs types de papier filtre.

Introduction.

On sait depuis longtemps que la présence d'un gel n'est pas toujours une condition nécessaire pour la formation des « anneaux de Liesegang » ou d'autres types de précipités rythmiques.

Des périodicités de structure ont été retrouvées avec les substances et dans les milieux les plus différents, et il y a en effet une littérature très riche sur ces sujets.

D'ailleurs il est étonnant qu'on ait attaché si peu d'attention à la possibilité d'obtenir la précipitation rythmique sur papier.

Depuis les notes de LIESEGANG ([1] et [2]), on ne trouve pas en effet d'autres publications à ce sujet jusqu'au travail bien connu de DEISS ([3]) consacré aux figures de Runge et aux anneaux de LIESEGANG sur papier filtre.

Toutefois ce travail, à cause de la technique employée (le papier filtre était imprégné de l'un des deux réactifs et ensuite desséché), est loin de nous offrir les meilleures conditions pour une étude quantitative élémentaire des structures périodiques.

Le même rappel au travail de MORSE ([4]), qui est fait à ce propos dans la remarquable et très utile monographie de Mlle S. VEIL ([5]), nous donne l'impression de confondre le recours à un « paper plug », employé pour empêcher les mouvements de convection entre deux liquides, dans lesquels nous avons seulement la diffusion des réactifs et la formation des précipités, avec l'étude de ces phénomènes dans le milieu constitué par le papier lui-même.

Une étude qui tende spécifiquement vers un tel but nous est suggérée par la longue pratique des travaux sur papier dans le domaine des séparations chromatographiques, et cela peut expliquer l'analogie essentielle des moyens et des techniques employées.

Technique expérimentale et observations sur les résultats

Les conditions, permettant d'obtenir des précipités rythmiques sur papier, sont très simples à réaliser.

Il suffit en fait d'immerger le papier filtre dans la solution de l'un des deux réactifs choisis pour la précipitation et de le porter au contact de la solution du deuxième réactif de façon à ce que puisse s'établir le processus normal de diffusion.

Les difficultés expérimentales sont liées à la nécessité d'avoir une distribution initiale la plus uniforme possible du premier réactif et d'éviter l'égouttement ou la percolation des solutions (de façon que le processus reste uniquement dû à la diffusion) et d'empêcher l'évaporation des solvants du papier pendant l'expérience.

Les techniques particulières dépendront du type de problème qu'on doit examiner.

Quand on veut se limiter à l'étude de la diffusion dans une seule direction, il suffit de plonger l'extrémité d'une bande de papier imprégnée avec le réactif, dont la concentration est la moins élevée, dans une cuvette contenant le réactif dont la concentration est la plus grande; il est indispensable dans ce cas, pour éviter la percolation de la solution le long de la bande de papier, que la diffusion du réactif le plus concentré ait lieu vers le haut.

Le temps nécessaire pour obtenir par ce moyen un cadre net et étendu de la précipitation rythmique est très long; souvent plusieurs semaines sont nécessaires et la tenue du récipient, qui peut être une boite normale à chromatographie, doit être garantie pendant tout le temps de l'expérience.

Toujours dans le cas de la diffusion monodimensionnelle, la technique la plus féconde est fondée sur un procédé différent qui consiste à maintenir en même temps les deux extrêmités de la bande de papier plongées dans les solutions des deux réactifs.

La nécessité d'empêcher la percolation des solutions le long de la bande exige naturellement dans ce cas que la bande même soit maintenue horizontale. Un montage simple (reproduit dans la fig. n° 1,) nous permet de réaliser aisément ces conditions et de faire en même temps des expériences sur plusieurs bandes. Le tout doit être maintenu, comme d'usage, dans une cuve à chromatographie sur papier pendant toute la durée de l'expérience.

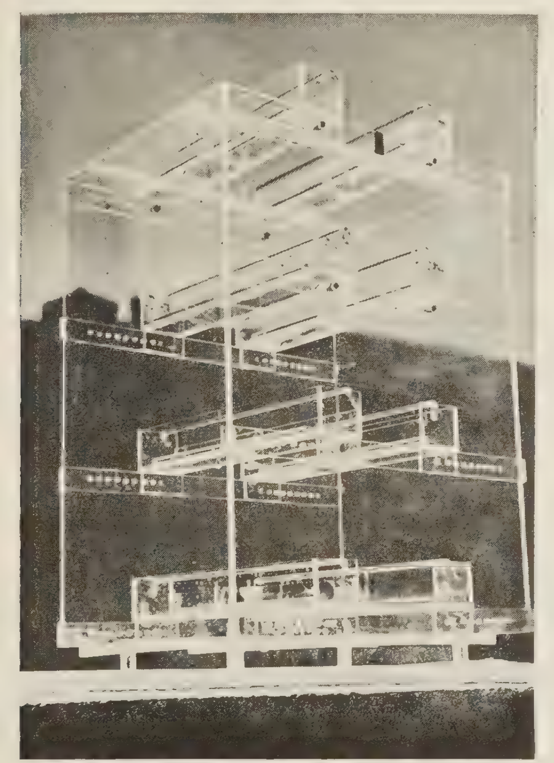


Fig. 1. — Montage pour la formation des précipités rythmiques par double diffusion.

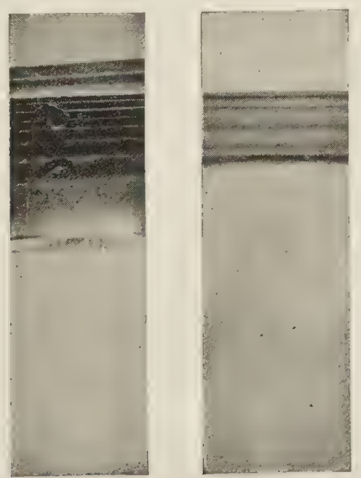


Fig. 2. — Exemples des précipités rythmiques sur papier filtre par diffusion mutuelle des deux réactifs
a) $Fe(NO_3)_3$ 0,5N et NaOH 0,1 N
b) $Cu(NO_3)_2$ 1 N et K_2HPO_4 0,2 N

Ce deuxième procédé influe nettement sur les caractèristiques du précipité rythmique obtenu.

Contrairement à ce qu'on a observé jusqu'ici en général, les strates du précipité deviennent de plus en plus rapprochées et montrent une tendance à atteindre une valeur limite définie. Ce phénomène dépend assurément de la distribution différente du réactif le moins concentré, qui, dans ce cas, est totalement modifiée par la présence d'un réservoir de solution à concentration pratiquement constante.

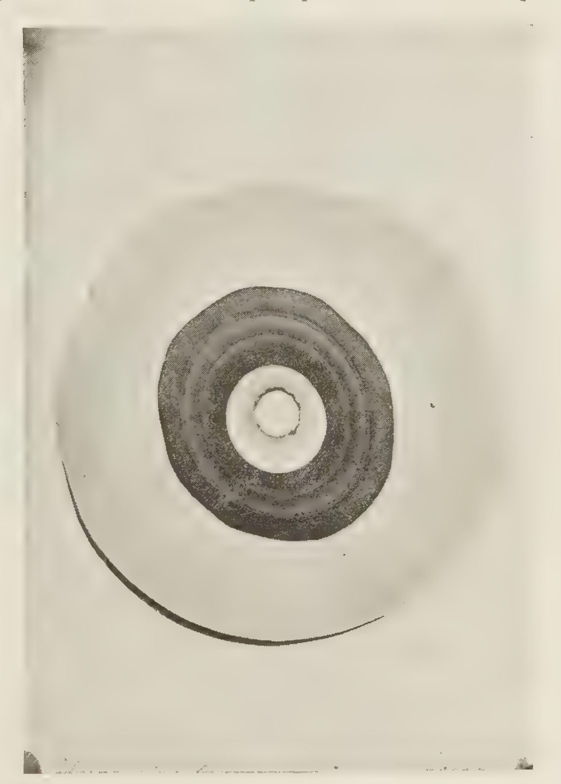


Fig. 3. — Exemple de précipitation rythmique sur papier filtre par diffusion radiale.

La figure 2 illustre ce type de précipités rythmiques. En étudiant les possibilités d'une diffusion radiale sur papier et de la formation résultante de véritables anneaux de Liesegang, nous avons par la suite expérimenté (en tenant compte toujours des analogies avec la technique chromatographique) la possibilité d'appliquer la technique de Rutter : le centre d'un disque de papier filtre, imprégné de l'un des deux réactifs, est réuni par un rouleau, lui-même en papier,

à la solution de l'autre réactif contenue dans une petite boite de Petri qui sert en même temps de soutien pour le disque.

Le tout est maintenu, comme d'habitude, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau.

Parmi les différents précipités rythmiques obtenus de cette façon, celui qui est reproduit à la figure 3 est intéressant pour l'inversion des conditions habituelles : le disque a été imprégné d'une solution 1N de $Fe(NO_3)_3$, tandis que dans la boite on a introduit le réactif le plus dilué (NaOH 0,2 N).

Dans ces conditions la précipitation va progressant du cercle le plus périphérique vers l'intérieur.

Evidemment le problème est assez compliqué et doit être étudié séparément.

La forme elliptique des anneaux qu'on obtient de cette façon dépend naturellement de l'orientation des fibres du papier.

En plus des électrolytes mentionnés dans les précédents exemples, nous en avons expérimenté d'autres, comme $MnSO_4$ (avec NaOH), $Ni(NO_3)_2$ (avec NaOH et K_2HPO_4), $Pb(NO_3)_2$ avec KI, etc...

Les résultats obtenus avec ces électrolytes confirment tous la possibilité d'obtenir des précipités rythmiques sur papier, dont la netteté et la clarté diffèrent d'un cas à l'autre.

En ce qui concerne les précipités rythmiques produits en faisant diffuser mutuellement $Cu(NO_3)_2$ et K_2HPO_4, nous avons obtenu des résultats satisfaisants pour des concentrations de $Cu(NO_3)_2$ allant de 0,1 N à 2 N et pour des valeurs du rapport

$$[Cu(NO_3)_2]/[K_2HPO_4]$$

variant de 0,5 à 10, et rien ne semble s'opposer à ce qu'une telle gamme de rapports et de concentrations soit ultérieurement élargie.

Il sera particulièrement intéressant d'étudier les conditions d'inversion dans la propagation des précipités quand on fait varier le rapport des concentrations des deux réactifs.

Il faut enfin observer que, pour les expériences indiquées ci-dessus on peut indifféremment employer tous les types de papier filtre.

On a toutefois obtenu la meilleure régularité avec le papier filtre à chromatographie et particulièrement avec le Whatmann n° 1.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Liesegang et Wahanabe. — *Koll. Z.* 1923, **32**, 177.
(2) Liesegang. — *Beitrage zu einer Kolloidchemie des Lebens.* Dresden und Leipzig, 1926.
(3) Deiss. — *Koll. Z.*, 1939, **89**, 146.
(4) Morse. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 1554.
(5) Veil. — *Les périodicités de structure,* Paris, 1934.

PRÉCIPITES RYTHMIQUES PAR DOUBLE DIFFUSION SUR PAPIER FILTRE

par G. CETINI et F. RICCA

[*Université de Turin, Italie*]

SOMMAIRE

On examine certaines caractéristiques des précipités rythmiques obtenus par double diffusion d'électrolytes sur papier filtre.

Lorsqu'un système donne des précipités rythmiques, on peut obtenir ce résultat soit par simple diffusion soit par double diffusion.

Dans le cas de la diffusion simple on peut distinguer parmi les substances qui réagissent un réactif interne et un réactif externe. On travaille en général avec une concentration du réactif interne très faible, comprise entre des limites qui sont presque toujours étroitement définies, tandis que la concentration du réactif externe est bien plus élevée et largement variable.

Dans le cas de la double diffusion, au contraire, il n'est plus possible d'effectuer une telle distinction entre les deux réactifs, et il n'y a presque plus de limites au rapport des concentrations des deux substances qui diffusent mutuellement. Ce rapport peut même être interverti, sans que la périodicité de la précipitation disparaisse.

Le rapport des concentrations exerce, bien entendu, son influence sur l'extension et sur la direction même de propagation du précipité (*), sur le nombre des strates et sur la grandeur des espacements entre les strates successives.

Enfin, beaucoup plus que dans le cas de la diffusion simple, on observe, dans ces conditions, une sensibilité à l'influence des dimensions du milieu dans lequel la précipitation a lieu.

Enfin l'influence des dimensions du milieu où la précipitation se produit devient bien plus sensible dans ces conditions qu'au cas de la simple diffusion.

Cette grande variabilité des paramètres, qui règlent la précipitation rythmique, semble devoir suggérer une application très utile de la méthode de la double diffusion à l'étude des lois quantitatives du phénomène de Liesegang.

Nous avons essayé de réaliser de tels précipités sur des bandes de papier filtre, suivant une technique exposée dans une précédente communication, et obtenu des résultats très satisfaisants quant à la netteté du phénomène et le nombre des strates.

Néanmoins la difficulté de reproduire par cette technique des conditions parfaitement identiques nous a empêchés jusqu'à présent de vérifier l'existence de lois simples reliant les caractéristiques des précipités aux concentrations des réactifs et à la longueur des bandes.

Nous nous contentons de signaler que, dans le cas de la double diffusion, on obtient toujours une convergence des strates vers une strate limite qui correspond à la condition d'équilibre entre les flux des deux réactifs, et dont la position dépend naturellement des concentrations et des coefficients de diffusion.

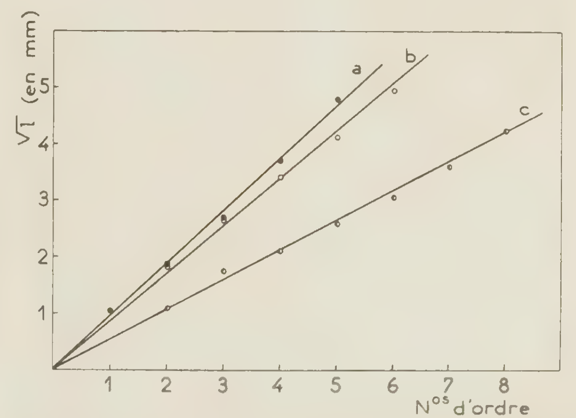


Fig. 1. — Loi de succession des strates pour les précipités rythmiques obtenus par double diffusion sur papier filtre.

a) $Cu(NO_3)_2$ 1 N et K_2HPO_4 0,2 N
b) $Fe(NO_3)_3$ 1 N et NaOH 0,1 N
c) $Fe(NO_3)_3$ 0,5 N et NaOH 0,1 N

(*) Un exemple de telle possibilité d'inversion est donné par la diffusion mutuelle de $Pb(NO_3)_2$ et KI.

En effet, lorsqu'on passe d'un rapport des concentrations $[Pb(NO_3)_2]/[KI] = 6$ à un rapport $[Pb(NO_3)_2]/[KI] = 0{,}1$, on peut observer que le précipité obtenu sur une bande de 15 cm qui, dans le premier cas, se propageait vers le réservoir de la solution de KI, intervertit sa direction de propagation.

A l'intérieur de chacun de ces systèmes de précipités rythmiques, il semble exister une relation sensiblement linéaire entre les racines carrées des abscisses des strates, mesurées à partir de la strate limite, et leurs numéros d'ordre, ainsi que le montre la courbe représentative de la figure 1.

Nous nous attaquons maintenant d'une part à la réalisation de conditions expérimentales bien reproductibles pour la précipitation rythmique sur papier filtre, et d'autre part, à l'extension de la technique de la double diffusion aux précipités périodiques dans les gels.

DISCUSSION

J. Salvinien. — Je serais heureux que l'auteur note les temps d'apparition des strates dans le cas de la double diffusion. Nous pourrions ainsi comparer ces résultats avec la loi théorique de déplacement du front de précipitation que nous avons donnée.

G. Cetini. — Nous avons seulement observé la vitesse de déplacement du front du précipité dans le cas de la simple diffusion dans un gel et non pas dans le cas de la double diffusion dans le papier filtre. Cette dernière étude fera partie d'une prochaine série d'expériences.

STRUCTURE ET MODE DE FORMATION DES HYDROGELS D'ACIDE SILICIQUE

par A.C. COPISAROW

[*Conseiller scientifique, Ambassade de Grande-Bretagne, Paris*]

SOMMAIRE

Cette étude a pour objet de présenter plus clairement qu'on ne l'a fait jusqu'ici la chimie de la silice et de ses hydrates ainsi que les formes variées sous lesquelles on les rencontre dans la nature.

I. — États naturels.

Des phénomènes de sédimentation et des réactions entre colloïdes sont à la base de la formation de beaucoup de minéraux et de roches de type silice et silice hydratée. Bien qu'on puisse rencontrer de la silice anhydre finement divisée sous forme de particules de dimensions colloïdales, une représentation de l'état colloïdal est en général plus intimement associée à des formes hydratées de silice. A cet égard, s'ajoutant à la multitude des types de pierres précieuses, l'existence fortuite naturelle de silice à l'état gélatineux offre beaucoup d'intérêt. On en trouve par exemple dans le tunnel du Simplon, coupant le gneiss sous forme d'une bande ayant 10 cm d'épaisseur (1).

Parmi les minéraux à base de silice hydratée, les opales sont remarquables. Leur teneur très variable et qui va de 3 % à 11 % interdit de leur appliquer une formule définies $SiO_2.nH_2O$. Leurs courbes de déshydratation sont continues (2, 3) et leur poids spécifique qui croît avec la déshydratation coïncide avec celui de gels de silice plus ou moins déshydratés préparés par Anderson (4) et par Berl et Urban (5).

Dwyer et Mellor (6) ont montré en étudiant par diffraction aux rayons X des spécimens d'opales anhydres venant d'Australie qu'il y avait parmi elles la présence de cristallites de cristobalites de haute et basse température et du quartz de basse température. Ils seraient d'avis de considérer cette cristallisation partielle comme étant de nature secondaire et attribuable à l'effet thermique de l'activité volcanique associée. Pour expliquer cette incorporation de quartz ils proposent le choix entre deux théories, à savoir : soit un plus grand contact avec les eaux magmatiques lors du passage de la cristobalite instable à l'état de quartz stable, soit une légère alcalinité des eaux qui aurait favorisé la formation de quartz. Cependant, il ne paraîtrait pas impossible que le gel d'acide silicique, le prototype de l'opale, formé par l'action d'eaux magmatiques sur des roches siliceuses en certains endroits ait retenu un peu de ces dernières à l'intérieur de lui-même. Autrement, étant donné le travail expérimental décrit plus loin il semblerait que les formes anhydres et hydratées de silice aient évolué simultanément comme produits du phénomène de Liesegang.

Une des caractéristiques les plus intéressantes des opales est leur opalescence, surtout dans les variétés précieuses. Une théorie appuyée sur des raisons généralement acceptables n'a pu être encore établie, mais une explication différente des trois théories existantes présentées respectivement par Haüy (7), Brewster (8) et Behrens (9) se propose d'elle-même comme conséquence de ces expériences.

Nous trouvons une certaine quantité de minéraux apparentés étroitement à l'opale, tel que l'hydrophane type poreux devenant transparent par immersion dans l'eau, et la hyalite forme vitreuse claire de silice hydratée. La calcédoine est peut-être une variété cryptocristalline de silice contenant de l'opale (10); elle présente souvent la structure rayonnante, fibreuse et sphérulitique considérée comme un critère possible d'une origine colloïdale (11). Les agates sont une forme bariolée de calcédoine présentant fréquemment des bandes de couleurs différentes. Liesegang (12) est d'avis que dans beaucoup de cas les bandes observées dans les agates pourraient être dues à la lente diffusion de sels de fer à travers les gels d'acide silicique antérieurement étendus dans des cavités ou des fissures.

Une propriété importante de l'état colloïdal est l'adsorption et certains minéraux constitués par de la silice anhydre montrent une coloration due à cette propriété. Nous pouvons comprendre dans cette catégorie la pierre de Cairngorm dans laquelle carbone et oxyde de fer (13) sont adsorbés, l'améthyste

(manganèse), le quartz rose (titane) et la chrysoprase (oxyde de nickel).

L'itacolumite est un grès transparent et presqu'incolore caractérisé par son remarquable degré de flexibilité. On a présenté au moins deux théories très différentes pour expliquer cette flexibilité: l'une ([14, 15 16 17, 18]) selon laquelle celle-ci est communiquée par des lamelles de mica incorporées couchées dans le sens des plans d'étalement, l'autre ([19, 20, 21]) l'attribuant au fait que les grains individuels de silice s'engrènent les uns dans les autres et à la présence de cavités permettant un jeu considérable. Certains spécimens présentent avec évidence les signes d'un métamosphosisme important, les plus flexibles étant ceux dans lesquels les plus larges quantités de matière intersticielle ont été retirées par décomposition, mais quelquefois du carbonate de calcium peut aussi former le ciment entourant les grains de quartz. Il n'est pas inconcevable que l'itacolumite soit un produit du phénomène de Liesegang dans lequel le remplissage constitue soit un flux dans la transformation de l'acide silicique en silice, soit le résidu d'un minéral plus riche en silice.

II. — Phénomène de Liesegang.

Il est déjà bien établi ([22]) que dans les conditions qui sont particulières au phénomène de Liesegang, les bandes et spirales d'opacité se présentent soit comme précurseurs, soit comme étape intermédiaire dans la formation de l'arbre minéral et dans la précipitation en lamelles. Cette idée relie, en fait, les arbres de silicate de Graham aux formations du genre amiante et du genre agate ([23]). Dans le cas de la silice, on trouve également des formes rythmiques se présentant comme des opacités périodiques extrêmement dispersées ([24]). Cependant, ces formes sont limitées par le caractère inerte et la stabilité du gel acide de l'acide silicique.

On peut considérer dans l'étude du phénomène de Liesegang, la membrane formée à l'interface des réactifs comme une représentation matérielle de réactions complexes et comme une unité fondamentale de structures composites. Les formes de surfaces de silice réalisées expérimentalement par la méthode que je vais décrire sont en fait des structures au contour délicat qui multipliées et intégrées donnent les formes rythmiques de composés du silicium que l'on trouve souvent dans la nature.

III. — Essais expérimentaux.

A. — On a étudié d'abord sur de simples plaques de verre la *structure des membranes de silice*. Une goutte d'acide acétique cristallisable versée à l'aide d'une pipette a été amenée doucement en contact avec une couche de silicate (25 % en volume) (*) sur une lamelle de microscope horizontale sur un fond noir. L'évolution de la réaction a été suivie au moyen d'une loupe sous un fort éclairage électrique. Un anneau trouble de 36 mm de diamètre s'est immédiatement formé, rapidement suivi d'une plage centrale trouble de 12 mm de diamètre, les deux zones troubles étant séparées par une région claire. En deux secondes, l'anneau extérieur tout en s'agrandissant est devenu mieux défini et l'on pouvait constater, en fin de compte, qu'il était composé d'un très grand nombre d'anneaux fins, réguliers, concentriques, se touchant à l'occasion pour produire un effet de réseau. La plage trouble

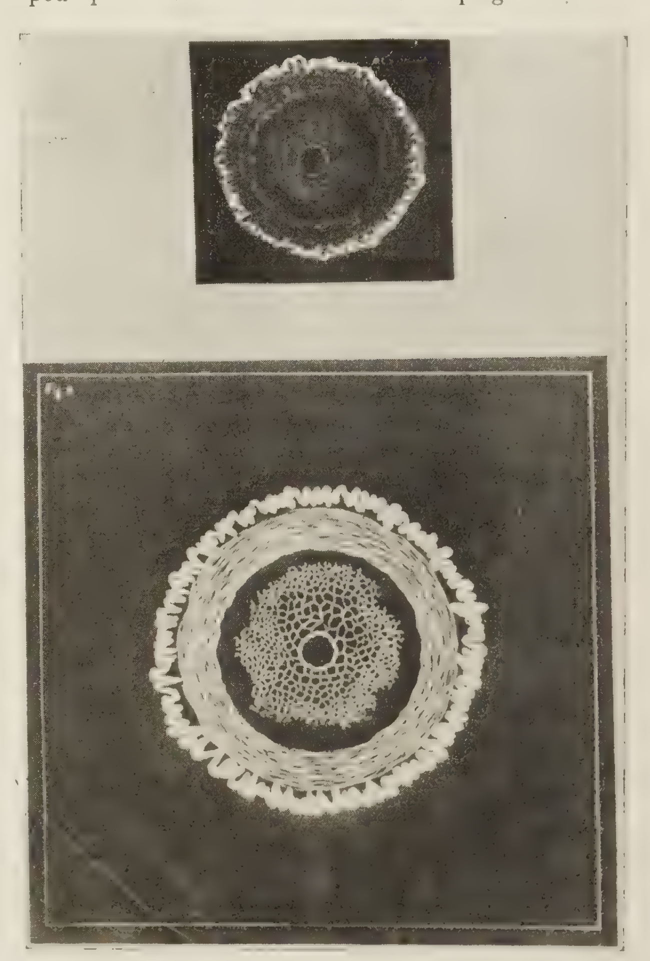


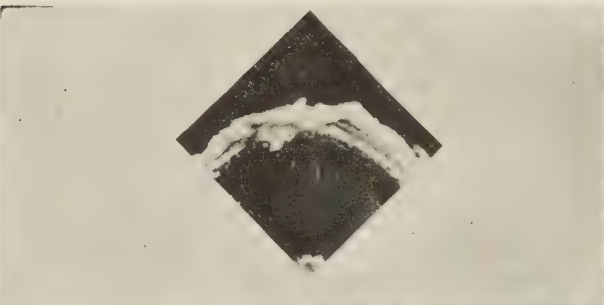
Fig. 1

centrale s'est pareillement résolue rapidement en une structure finement réticulée (fig. 1). A l'arrêt, la

(*) Le silicate (verre soluble) dont la composition comprenait un rapport SiO_2 : Na_2O élevé contenait de faibles impuretés considérées comme négligeables dans le milieu acide.

figure a été quelque peu perturbée par une agrégation plus poussée de particules provoquant une rupture. (Avec des couches de silicate plus concentré (50 % en volume) des formes radiales grossières sont apparues tandis que les anneaux concentriques tendaient à être moins bien définis.)

Lorsque la réaction a été faite entre une goutte d'acide chlorhydrique concentré et une couche de silicate à 25 %, il s'est formé en quelques secondes un mince précipité circulaire, la plage intérieure devenant trouble. Au bout de quelques minutes le précipité s'est transformé en un bord circulaire épais composé de cinq à six anneaux minces entourant une structure finement réticulée (fig. 2*a*).



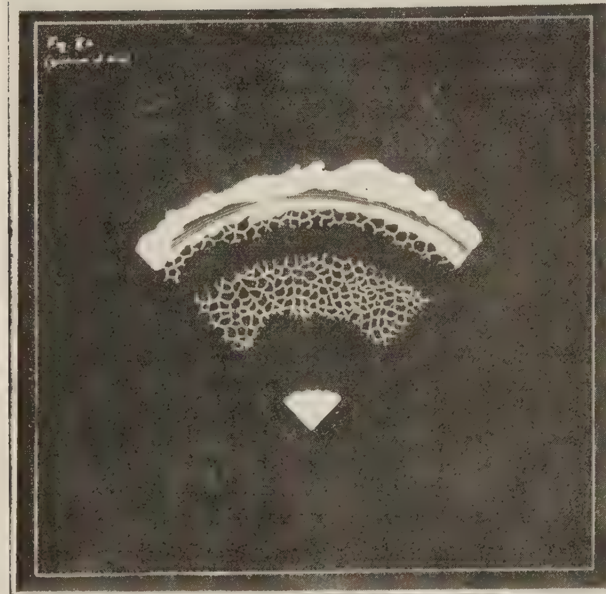
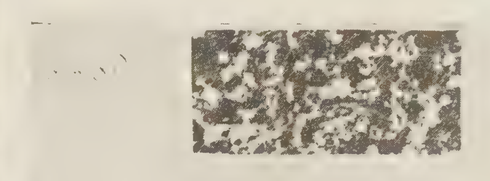


Fig. 2*a*

Peu à peu la structure maillée s'est accentuée, mais elle a été partiellement masquée assez vite par la cristallisation du chlorure de sodium qui a suivi (fig. 2*b*). Avec une solution de silicate à 50 %, une structure radiale de silice plus prononcée s'est d'abord formée, suivie subsidiairement d'une formation réticulée. Les fibres radiales se ramifiaient souvent pour donner finalement des formations grossièrement concentriques, à contour frisé ou du genre chou-fleur.

Avec de l'acide sulfurique concentré et du silicate à 50 % une structure radiale serrée est apparue immédiatement après le contact. Une minute plus tard le premier anneau de silice était formé concentriquement à la goutte d'acide et à 2 mm de celle-ci, suivi lui-même par une succession de formes concentriques plus éloignées. On a trouvé que le bord externe de ces anneaux était composé fréquemment de cristaux de sulfate de sodium à contour net se précisant encore par évaporation. Avec une solution à 25 % de silicate le premier produit de la réaction a été un petit anneau gélatineux incolore qui s'élargissait aussitôt pour prendre l'apparence d'une rondelle de 12 mm de diamètre. Au bout de trente minutes un faible trouble est apparu autour du bord externe se résolvant lui-même en trois ou quatre anneaux fins concentriques à l'intérieur de la région gélatineuse.



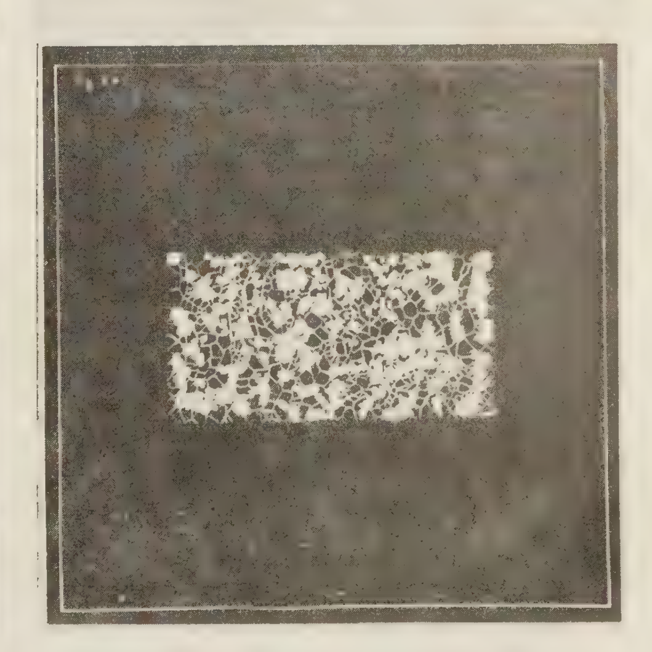


Fig. 2*b* (×16).

Avec une goutte d'acide nitrique concentré sur du silicate à 50 % la structure radiale initiale est restée inaltérée et dans l'espace de deux heures elle s'est trouvée entourée de deux anneaux concentriques de 15 mm de diamètre. A l'intérieur du plus petit d'entre eux une structure maillée s'était formée. Avec une solution de silicate à 25 % une mince bordure blanche s'est formée autour de la région trouble. La masse trouble s'est graduellement organisée pour former finalement deux ou trois anneaux concentriques nets à l'intérieur de la bordure épaisse.

En remplaçant les acides par du sulfate de magnésium, on a constaté que l'étalement de la goutte était empêché par une bordure gélatineuse et une membrane formée autour du globule. Aucune séparation de silice n'a pu être observée.

B. — On a étudié *la structure des formes stratifiées de silice* dans des tubes à essai de 10 et 25 mm de diamètre remplis à moitié de solution de silicate et placés dans un dessicateur. Après y avoir fait le vide, on a fait passer à l'intérieur à 16 °C, un lent courant de gaz chlorhydrique et, en vingt-quatre heures, des précipités appréciables se sont formés à la surface du liquide visqueux. Ceux-ci ont augmenté peu à peu de sorte qu'au bout de soixante douze heures, on pouvait observer deux ou trois larges bandes blanches sur une hauteur de 12 mm. Les bandes étaient horizontales avec des ondulations prenant parfois une forme spiralée ou bien s'entrelaçant; elles étaient constituées par des granules dures de silice amorphe qui formaient une masse compacte et cassante, adhérant fortement au verre. L'espace entre les bandes était rempli de gel acide d'acide silicique dans lequel des cristaux jaunâtres de chlorure de sodium se trouvaient incrustés. (En continuant, la réaction est devenue de plus en plus lente, le produit de celle-ci faisant de plus en plus obstacle à la diffusion. Par des remplissages répétés des tubes à essai avec de l'eau froide, les structures des bandes ont été rendues plus claires, laissant voir des surfaces inégalement parsemées de grumeaux).

On a effectué des expériences semblables avec des solutions aqueuses de silicate dans une boîte de Pétri où l'on pouvait reconnaître plusieurs phases de transition au cours de la réaction, le milieu initialement clair devenant translucide, puis laiteux et enfin blanc opaque.

On a examiné plus soigneusement le précipité stratifié formé à 11-12 °C en présence d'acide chlorhydrique. On a trouvé que les bandes étaient dures et cassantes : les espaces entre les bandes étaient occupés par un gel acide d'acide silicique; sous les bandes il s'était formé une masse visqueuse claire et basique, suivie d'une zone visqueuse opalescente ou translucide dont l'opalescence croissait en allant vers le bas comme si elle se fondait avec le silicate n'ayant pas réagi et la saumure. En même temps, au-dessus de la membrane initiale, dans la région acide, un déploiement de belles couleurs a commencé d'apparaître dans une colonne de gel opalescent d'acide silicique. A 17-18 °C, la marche de la réaction restait inchangée, mais le gel acide élastique supérieur perdait son opalescence. A 3-5 °C la réaction se ralentissait et le gel d'acide silicique supérieur était blanchâtre et opaque.

L'apparence et les propriétés générales des gels acides opalescents et autres n'ont pas été affectées par l'ébullition préalable et le refroidissement sous vide du silicate. Par conséquent, leurs caractéristiques dépendaient apparemment plutôt de l'osmose et des conditions de température que de la présence d'air dissous dans les réactifs.

A la différence des gels acides inertes, les formes opalescentes basiques se sont montrées de caractère transitoire et, telle opalescence qui apparaissait, provenait de l'effet combiné de la silice amorphe et d'impuretés minérales.

Dans des réactions avec l'anhydride sulfureux, des structures à « aspect de noix » composées de bandes ondulées concentriques et radiales sont apparues. Leur origine trouve une analogie étroite avec celle de formes de corpuscules de sang humain, de méduse et de champignon.

On a effectué d'autres essais (où l'on employait les acides sulfurique, acétique, oxalique et tartrique, l'anhydride carbonique, le bicarbonate de sodium et le sulfate de magnésium).

IV. — Interprétation.

Les gels acides d'acide silicique constituent vraisemblablement une phase intermédiaire entre les gels basiques d'acide silicique et les minéraux du type silice hydratée ([25, 28, 29]), (La preuve de ceci consiste dans : la limitation probable de l'état monomoléculaire aux silicates solubles, les déterminations de poids moléculaire, les conditions de transition, la diminution des valeurs de pH au fur et à mesure de la gélification et l'identification générale de la coagulation avec polymérisation.)

Sur ces bases, nous pouvons dire du gel basique mou et réactif d'acide silicique qu'il est le polymère primaire ou simple de l'acide silicique, du gel acide élastique et inerte qu'il est le polymère secondaire ou fortement lié et enfin de la silice hydratée dure sous forme de minéraux non ionisés qu'elle est formée des polymères tertiaires.

On peut décrire le mécanisme général des réactions de la façon suivante :

Le contact de l'acide avec la surface alcaline conduit à la transformation du sol mobile d'acide silicique en un gel basique réactif d'acide silicique (polymère primaire pH 8,0-11,0) qui se transforme rapidement

en silice amorphe et eau. Néanmoins, il n'est pas impossible que de la silice amorphe soit produite directement par la décomposition du sol d'acide silicique. La masse trouble des particules de silice s'organise pour former les figures radiales et concentriques de la structure de la membrane, lesquelles se rassemblent finalement sous forme de bandes. Pendant ce temps, l'eau libérée localement crée des conditions favorables à la peptisation ce qui, en milieu acide, a pour résultat la polymérisation d'une partie du gel basique en gel acide inerte d'acide silicique (polymère secondaire pH 7,0). La diffusion ultérieure amène une répétition des conditions favorables à la formation de la première structure réticulée de silice, laquelle est de nouveau suivie de peptisation.

Ainsi, l'interaction de l'électrolyte avec le silicate, dans les conditions particulières au phénomène de Liesegang, produit une alternance d'état anhydre et d'état hydraté dans laquelle les bandes de silice sont séparées par du gel d'acide silicique. Toutefois cette succession de formations n'est maintenue que dans certaines conditions expérimentales limitées. Une peptisation accrue, déterminée soit par l'épuisement de l'acide au-dessus de l'interface des deux liquides, soit par l'imperméabilité du nombre croissant des bandes de silice, conduit à la permanence du gel basique d'acide silicique en dessous des bandes. Avec des concentrations en silicate dépassant 25 % en volume, le réseau compact de silice forme une membrane semi-imperméable à travers laquelle aucun gel d'acide silicique ne peut passer dans la zone supérieure acide même si sa masse spécifique est inférieure à celle du milieu; le gel reste donc ainsi dans les espaces entre les bandes.

Avec des solutions de silicate à 25 %, les bandes de silice deviennent suffisamment poreuses pour permettre à du gel acide d'acide silicique de s'élever dans la zone acide, où il se coagule à 17-18 °C en un gel d'acide silicique clair, réfringent, élastique (cas de thixotropie) ([25, 26, 27]).

Cependant, à 11-12 °C, la séparation et l'agrégation de la silice sont retardées avec pour conséquence que le courant ascendant du polymère secondaire d'acide silicique entraîne avec lui une multitude de particules de silice finement divisées. Ces particules ne restent pas là comme un mouvement brownien sans orientation. Au contraire, elles sont distribuées en figures déterminées par les structures internes en réseau de l'acide silicique polymérisé, donnant lieu à un beau déploiement de couleurs, absent dans l'opalescence du gel basique. Par abaissement de la température à 3-5 °C, la réaction est davantage empêchée, ce qui conduit à une proportion accrue de silice dispersée, emportée dans le courant ascendant de gel d'acide silicique et formant le colloïde laiteux. La différence entre le gel opalescent et le gel laiteux doit être attribuée à un ou plusieurs facteurs tels que nombre, dimension et orientation des particules de silice. Ceci a un rapport direct avec le problème posé par deux minéraux, la hyalite et l'opale.

L'opalescence était considérée par l'abbé Haüy comme due à la réflexion de lumière provenant de fissures internes. Brewster a attribué le déploiement de couleurs à la présence de cavités microscopiques ou de minuscules bulles d'air, et Behrens a attribué l'opalescence à la réflexion de la lumière sur de minces lamelles courbes d'opale dont l'indice de réfraction peut différer de 0,1 de celui de la masse. (On pensait que ces lamelles s'étaient formées tout d'abord parallèlement entre elles et qu'ensuite elles avaient été courbées puis finalement brisées dans la solidification de la masse de base).

Ces théories de l'opalescence font apparaître, en fait, des possibilités qui s'opposent; elles ne sont pas le reflet de l'état réel de l'opale et n'ont certainement aucun rapport avec les conditions de formation de ce minéral. L'absence de différences bien tranchées (autres que les différences optiques) entre la hyalite et l'opale dans leur état d'hydratation, leur poids spécifique et leur résistance à la traction et l'effet combiné de la pression du milieu et de la synérèse, tout s'oppose aux théories d'Haüy et de Brewster. (Toutes les cavités ou fissures pouvant se produire seraient accidentelles et constitueraient une source de faiblesse).

Au contraire, la présente synthèse et caractérisation des gels acides d'acide silicique limpides, opalescents et opaques fournissent un lien entre les polymères secondaires et tertiaires de l'acide silicique et donnent des éclaircissements sur la structure et la formation de quelques minéraux du type silice hydratée. Autrement dit, cela relie la parenté de structure et d'origine entre ces trois variétés (qui diffèrent par la grosseur, le nombre et l'orientation des particules de silice amorphe) et la hyalite, l'opale et l'opale laiteuse qu'on trouve dans la nature. Cette parenté est confirmée par le fait que la disposition du réseau de la silice orientée dans le phénomène de Liesegang est déterminée avant tout en principe par la structure primaire du milieu colloïdal, la précipitation elle-même prenant la forme de silice en lamelles ou en fibres à l'intérieur d'une structure micellaire du milieu. Il est intéressant de noter que le gel de silice hydratée vu au microscope ([30]) peut paraître avoir une structure réticulée cellulaire (« Wabenstruktur »). Celle-ci est formé de deux solutions, la plus concentrée fournissant les parois d'une masse de cellules et enfermant l'autre solution plus diluée. La réticulation s'accentue quand le gel sèche. Une structure très finement cellulaire a été reconnue dans les opales naturelles par très gros grossissements ([31]). L'hydrophane est, en fait, un minéral très peu différent de la silice gélatineuse qui,

grossie deux mille fois, montre une structure cellulaire.

On peut trouver un autre témoignage qui s'oppose aux théories de Haüy et Brewster dans le fait que l'apparence et les propriétés générales du gel d'acide silicique opalescent ou translucide ne sont pas affectées par l'ébullition et le refroidissement sous vide du silicate ni par la redistillation de l'acide chlorhydrique. Encore une fois, la conception de Behrens sur la structure de l'opale n'est confirmée ni par la constitution des trois formes d'acide silicique qui s'y apparentent au point de vue de l'origine, ni par le mécanisme de leur formation; elle ne fournit pas non plus une démarcation entre la structure de la hyalite, celle de l'opale et celle de leur acide silicique antérieur. L'opale de Behrens qui est en fait un composé de deux formes de silice hydratée (avec mélange possible de quartz et d'oxyde de fer), variant en densité et indice de réfraction devrait être considérée comme un agrégat de silice lamellaire orientée dans une structure réticulée d'un milieu de hyalite claire qui peut être considéré lui-même comme un polymère tertiaire pur de l'acide silicique.

Bien qu'en général la variété des structures minérales soit déterminée par des différences dans le milieu environnant, dans la nature plus d'un groupe de conditions peuvent conduire à des résultats identiques ou très semblables. Par exemple, la valeur surchauffée et l'anhydride carbonique peuvent prendre la place d'alcalis comme c'est le cas pour la geyserite, tandis que l'anhydride carbonique et beaucoup de solutions salines sous pression peuvent avoir l'action dissolvante des acides forts (par exemple marbre et pierre à chaux). Certes, le polymère secondaire de l'acide silicique, le gel acide d'acide silicique (stable à la température ordinaire), peut subir une polymérisation plus avancée à des températures plus élevées par déshydratation, d'une manière analogue à l'effet du facteur temps ou du vieillissement par synérèse. A des températures encore plus élevées (environ 870 °C) l'acide silicique se transforme en quartz et autres formes de silice, mais ces températures peuvent être largement réduites (jusqu'à 350 °C) par la présence de certains sels minéraux jouant le rôle de fondants [32]. Nous pouvons nous représenter aisément un ensemble de conditions dans lesquelles tel fondant agit sur une couche de gel d'acide silicique conduisant à la séparation et à l'orientation de cristaux de quartz à l'interface des deux masses. Dans de telles conditions, de l'itacolumite pourrait se produire. On le regarderait alors comme un produit du phénomène de Liesegang dans lequel le mica ou le remplissage feldspathique constituerait soit un fondant dans la transformation de l'acide silicique en silice, soit le résidu d'un minéral plus riche en silice.

D'un bout à l'autre de ces expériences, on a observé que le dessous des bandes inférieures de silice montrait un contour rythmique plus clair que les bandes de membrane à l'interface primitive des deux réactifs. Indubitablement, ceci provenait d'une diffusion plus régulière et peut-être d'un changement dans la composition du milieu. Cette dernière influence a été spécialement prononcée avec le changement d'électrolyte. Par exemple, le remplacement du groupe chlorure par le groupe sulfate ou sulfite a conduit à la transformation d'un réseau de fibres régulières radiales et concentriques en formation à aspect de grenade ou de noix. Dans le premier cas, ce changement apparamment étrange était accompli selon toute vraisemblance par l'épaississement local de la structure rythmique aux points d'intersection des lignes radiales et des lignes concentriques, tandis que pour la forme genre noix, il y avait probablement un épaississement ondulaire avec absorption des bandes concentriques.

Cette influence du milieu sur la forme rythmique représente une extension apportée aux observations antérieures de M. Copisarow [22] qui a montré l'influence des radicaux ou groupes individuels sur les structures associées au phénomène de Liesegang. Les sels de calcium, par exemple, fournissent des arborescences à surface plissée, ceux de baryum donnent un développement droit avec une surface en spirale, ceux de strontium forment des développements en belles spirales en forme de rubans lisses tandis que les silicates produisent des formes à aspect de bambou.

L'influence de conditions telles que température, concentration, densité et pression osmotique sur le développement de formes rythmiques a été bien démontrée par Hatschek [33] dans la coagulation de gouttes et de tourbillons pour leur donner des formes de corpuscules sanguins de champignon ou de genre méduse.

L'influence du milieu sur les formes rythmiques ressemble étroitement à l'influence des conditions et actions du milieu ambiant sur la morphologie des plantes et des animaux et elle est apparemment identique aux processus qui agissent dans le monde minéral.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Spezia. — *Atti. Accad. Torino*, 1899, **34**, 705.
(2) Hannay. — *Min. Mag.*, 1877, **1**, 106.
(3) D'Achiardi. — *Atti. Soc. Toscana*, 1899, **11**, 114.
(4) Anderson. — *Z. Physikal. Chem.*, 1924, **88**, 191.
(5) Berl et Urban. — *Z. Angew. Chem.*, 1923, **36**, 57.
(6) Dwyer et Mellor. — *J. Roy. Soc. New South Wales.* 1933, **66**, 378; 1934, **68**, 47.
(7) L'abbé Haüy. — *Traité de Minéralogie*, 1801, **2**, 456.

(8) BREWSTER. — *Rep. Brit. Assoc.*, 1844, Appendix page 9.
(9) BEHRENS. — *Ber. Akad. Wien.* 1871, **64**, (1), 519.
(10) DANA. — « *Text Book of Mineralogy* » New-York,. 475.
(11) BOYDELL. — *Trans. Inst. Min et Met.* 1925, **34**, (1), 145.
(12) LIESEGANG. — « *Die Achate* ». Dresden 1915.
(13) HUBBARD. — *Amer. Journ. Sci.*, 1922, **4**, 95.
(14) Von ESCHWEGE. — *Poggendorf Annalen.* 1817, **57**, 100; 1818, **59**, 135. *Ann. des Mines* 1828, **8**, 410.
(15) FALCONER. — *Journ. Soc. Bengal.*, 1837, **6**, 240.
(16) H. B. MEDLICOTT. — *Rec. Geol. Surv. India* 1874, **7**, 30.
(17) MÜGGE. — *Neues Jahrb. Bd. I.* 1887, **1**, 195.
(18) BUSCHENDORF. — *Fort. Min. Krist. v. Pet.* 1933, **17**, 407.
(19) HUGHES. — *Mem. Geol. Survey India*, 1877, **12**, 16.
(20). KLAPROTH. — *Schrift. Berl. Ges. Natur. Freunde.* 1785, 6, 322.
(21) DERBY. — *Amer. Journ. Sci.* 1884, **28**, 205.
(22) M. COPISAROW. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 785; 1927, 222. *Koll. Zeits.*, 1928, **44**, 319; 1929, **47**, 60; 1929, **49**, 309; 1931, **54**, 257. *Nature* 1932, **129**, 400; 1933, **132**, 67; 1936, **138**, 509. *J. Phys. Chem.* 1932, **36**, 752. *Science* 1933, **77**, 581; *Protoplasma* 1938, **30**, 258.
(23) LIESEGANG. — *Koll. Zeits.*, 1913, **12**, 74. « *Géologische Diffusionen* ». Dresden 1914 « *Die Achate* » Dresden 1915.
(24) HOLKER. — *Proc. Roy. Soc.* 1923, **102** A. 731.
(25) HURD et THOMPSON. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1263.
(26) PAULI et VALKO. — *Koll. Zeits.*, 1926, **38**, 289.
(27) FREUNDLICH. — *Koll. Zeits.*, 1928, **46**, 289.
(28) HURD et LETTERON. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 640.
HURD et MILLER. — *ibid.*, 1932, **36**, 2194.
HURD et CARVER. — *ibid.*, 1933, **37**, 321.
HURD et MILLER et RAYMOND. — *ibid.*, 1934, **38**, 663.
HURD, et GRIFFITH. — *ibid.*, 1935, **39**, 1155.
HURD, FREDERICK et HAYNES. — *ibid.*, 1938, **42**, 85.
HURD FREDERICK et HAYNES. — *Chem., Rev.*, 1938, **22**, 403.
HURD et MAROTTA. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 2767.
HURD et PATTON. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 57.
HURD et BARCLAY. — *ibid.*, 1940, **44**, 847.
HURD et SCHEFFER. — *ibid.*, 1941, **45**, 588.
(29) DAVIS et HAY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 1020.
(30) Van BEMMELEN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1896, **13**, 245.
(31) BÜTSCHLI. — *Verh. Nat. Med. Ver. Heidleburg.*, 1901, **6**, 287.
(32) SOSMAN. — « *Properties of Silica* » *Amer. Chem. Soc., Monograph Series*, 1927, 176.
(33) HATSCHEK. — *Proc. Roy. Soc.* 1919, **95** (A), 303.

DISCUSSION

J. Salvinien. — Les variations de structure lors des précipitations rythmiques sont souvent dues à des différences de vitesse avec lesquelles les réactifs se mélangent par diffusion. Lorsqu'une précipitation rythmique est amorcée dans un processus du type simple diffusion, de par les lois mêmes de la diffusion, elle a tendance à se poursuivre indéfiniment.

Dans le cas des agates rubannées, les phénomènes de diffusion ont du faire intervenir des temps considérables, avec des coefficients de diffusion extrêmement faibles.

A. C. Copisarow. — Oui, je suis d'accord. La vitesse de diffusion dans ces expériences variait évidemment avec la température dans le domaine de 3 à 18 °C.

LES PRECIPITÉS RYTHMIQUES DES CHROMATES DE THALLIUM DANS LA GÉLATINE

par J. BARLOT

[*École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse*]

Généralités.

Les réactions dites rythmiques, dont le type le plus connu est celui des anneaux de LIESEGANG de bichromate d'argent, ont été l'objet de nombreuses recherches dont les compte rendus sont dispersés dans plusieurs centaines de mémoires.

Malgré cela on en possède pas encore de théorie cohérente permettant d'expliquer correctement le mécanisme de ces réactions et d'en prévoir toutes les particularités; bien des détails sont passés inaperçus, et certaines conclusions doivent être complètement revisées.

On remarquera, comme nous l'avons depuis longtemps signalé, que les réactions donnant des précipités en sphères concentriques, — car le phénomène n'est pas localisé dans un plan —, ne sont pas exceptionnelles, pourvu que certaines conditions de milieu soient remplies.

Les observations que nous avons pu faire sur les chromates de thallium ont bénéficié de circonstances particulières, permettant de mettre en évidence des phénomènes nouveaux et inattendus. Il ne s'agit, pour le moment, que d'un travail incomplet point de départ d'une étude actuellement poursuivie.

La réaction rythmique expérimentale.

A priori, rien de plus simple à réaliser : on fait une solution aqueuse de gélatine à 5 %, et quand elle est encore fluide, on y dissout un sel à étudier, de façon que la concentration soit généralement de l'ordre de 1/100 de molécule par litre.

On coule en plaques de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou en blocs de dimensions variables, et, après gélification, on place à la surface une goutte de solution ou un cristal approprié; on observe ensuite ce qui se passe.

En dehors de la pureté des produits employés, souvent très difficile à réaliser, notamment en ce qui concerne les gélifiants, une première condition doit être remplie avant tout essai : il faut que la prise en masse soit terminée. Nous admettons provisoirement qu'il faut une demi-journée au moins pour que ce résultat soit atteint.

Pour des temps plus réduits, il semble que la viscosité des gels ne soit pas stabilisée, et les phénomènes observés sont irréguliers.

Avec un gel trop frais, il s'est produit la transformation que voici, et que nous n'expliquons pas. Si l'on place un cristal d'un sel thalleux soluble dans l'eau sur un gel bichromaté juste assez refroidi pour ne plus couler, il se forme autour du cristal, en quelques minutes, une série de couronnes concentriques, en creux et en relief, de un à cinq millimètres d'écartement tout à fait comparable aux ondes que provoque dans un liquide l'impact d'un projectile.

Cet aspect, qui ne s'accompagne d'aucune précipitation, est facilement observable avec un éclairage tangentiel; dans nos expériences le diamètre des couronnes n'a pas dépassé 5 à 6 cm, et le phénomène cesse quand la solidification est totale.

Une autre condition importante est de maintenir les plaques de gélatine dans un espace clos, saturé de vapeur d'eau, de façon à réduire au minimum l'influence de l'évaporation, non négligeable pour des essais qui durent parfois plus de quinze jours.

Le système gélatine bichromatée - sel thalleux.

Par mélange de solutions aqueuses de sels thalleux, sulfate et nitrate par exemple, avec du bichromate de potassium, on obtient un précipité rouge de bichromate thalleux, connu en microchimie; la même opération faite avec du chromate de potassium donne un précipité jaune clair de chromate thalleux, Tl_2CrO_4, dont nous avons vérifié la formule, et dont nous n'avons trouvé mention nulle part.

Les sels thalleux sont, à ce point de vue, nettement

différents de ceux d'argent et de plomb, pour lesquels bichromate et chromate sont sensiblement de même couleur, rouges pour l'argent jaunes pour le plomb.

Cette propriété particulière des sels de thallium a permis de montrer que lorsqu'un sel thalleux réagit sur la gélatine bichromatée, les produits formés ne sont pas les mêmes au début et à la fin de la réaction.

En effet, dans les premières heures qui suivent la mise en contact d'un cristal de sulfate thalleux avec un gel à 0,2 % de bichromate de potassium, on observe que la zone de contact se colore uniformément en jaune clair, et non en rouge; puis, avec le temps apparaît un cercle rouge de teinte uniforme sur un diamètre de 10 à 12 mm, puis les anneaux rouges se développent régulièrement.

Ces anneaux n'ont pas l'aspect continu apparent des précipités de bichromate d'argent, et ils sont constitués par des cristaux nettement séparés les uns des autres.

Dans chaque anneau la zone interne est formée de petits cristaux très serrés; en s'éloignant vers la périphérie, les cristaux sont plus gros et de plus en plus espacés. Il apparaît ensuite une couronne claire où les cristaux font défaut, puis l'anneau suivant se constitue comme le précédent, et le même cycle recommence jusqu'à utilisation de tout le bichromate, attestée par la disparition de la coloration de la gélatine.

Les mêmes observations peuvent être faites avec le nitrate thalleux, mais en raison de la plus grande solubilité des corps du système, la réaction se fait avec une vitesse environ deux fois plus grande, et les anneaux se forment à une plus grande distance du centre.

Nous projetons en épidiascope une plaque sur laquelle la réaction s'est produite, et où l'on distingue nettement les différentes particularités que nous avons mentionnées.

Conséquences.

Des observations faites on peut tirer un certain nombre de conséquences importantes, qui permettront peut-être d'arriver à une explication générale acceptable.

1° Au début, dans la goutelette aqueuse entourant le sel thalleux, les ions Tl^+ en contact avec la gélatine sont en excès par rapport aux ions $Cr_2O_7^{--}$ qui ne peuvent se déplacer assez vite dans leur milieu pour donner naissance au bichromate, et c'est le chromate de thallium qui se forme seul.

La réaction est anormale, en ce sens qu'elle ne se fait plus en tenant compte uniquement des ions en présence. Deux sels n'échangent pas leurs ions suivant les lois classiques de la chimie, si la réaction se fait à la surface de séparation de deux milieux de viscosités différentes.

2° Quand les ions Tl^+ diffusent dans la gélatine, ils sont à leur tour ralentis par le milieu, et à ce moment un équilibre peut s'établir entre la vitesse de diffusion des ions Tl^+ et celle des ions $Cr_2O_7^{--}$, d'où cette fois une réaction normale qui formera des cristaux de bichromate de thallium : il semble bien que l'expérience vérifie cette hypothèse.

3° Le développement des zones concentriques ne peut s'expliquer par la formation de précipités compacts jouant le rôle de parois semi-perméables : l'observation microscopique nous a toujours montré que ces prétendues membranes continues se résolvaient en amas de cristaux plus ou moins gros.

4° Il suffit que dans un milieu donné les vitesses de diffusion des deux ions d'un sel soient différentes, pour que par réaction avec ceux d'un autre sel uniformément réparti dans ce milieu, il se forme des précipités discontinus. Par raison de symétrie ces zones de précipitation sont des sphères concentriques dans un milieu homogène.

DISCUSSION

J. Salvinien. — La distribution des grains de précipité dans les strates (petits grains nombreux vers l'intérieur, gros grains plus rares vers l'extérieur) s'explique par des différences de vitesse de diffusion. (A grandes vitesses, grains nombreux et petits. A petites vitesses, grains rares et gros).

J. Barlot. — Il reste à expliquer pourquoi cette production alternée de petits et de gros cristaux se reproduit pour chaque anneau.

REACTIONS ANTIGENE-ANTICORPS DANS LE GEL

par E. L. BECKER et J.C. NEFF

[*Division of Immunology, Walter Reed Army Institute of Research. Walter Reed Army Medical Center Washington 12 D.C.*]

SOMMAIRE

Une comparaison de trois équations différentes utilisées pour calculer le coefficient de diffusion de l'antigène d'après la vitesse de déplacement de la zone de précipité dans la technique d'Oudin, a montré que, pour un rapport antigène-anticorps suffisamment élevé, la diffusion de l'antigène et l'influence de la réaction antigène-anticorps peuvent être négligés. Pour des rapports inférieurs on doit tenir compte de ces facteurs.

Introduction.

En 1946 OUDIN a introduit les techniques de précipitations dans le gel comme méthode d'analyse des réactions antigène-anticorps. Depuis lors, la technique originale d'OUDIN, ainsi que de nombreuses modifications, ont été appliquées à résoudre différents problèmes. La plupart des applications des techniques différentes de précipitation dans le gel concernent l'analyse qualitative de mélanges plus ou moins complexes d'antigènes et d'anticorps (*).

Les premières tentatives d'application quantitative de la technique à la mesure des concentrations d'antigène et d'anticorps correspondent aux travaux de OUDIN ([4]) RUBINSTEIN ([5]) WODEHOUSE ([6]) AUGUSTIN ([7]) OAKLEY et FULTHORPE ([9]) PREER et TELFER ([9]), NEFF et BECKER ([10]) et autres. Cependant, la compréhension détaillée de la base théorique quantitative des diverses méthodes n'en est encore qu'à ses débuts très modestes.

Si nous ne nous en tenons qu'à la technique d'OUDIN, c'est-à-dire, à la diffusion dite simple dans des tubes, signalons que BECKER et collaborateurs ([11]) et SALVINIEN ([12]) ont proposé des équations qui ont pour but de décrire quantitativement la vitesse de déplacement du front de la zone de précipitation en fonction du rapport R antigène-anticorps, de la concentration Ag_0 de l'antigène dans la couche liquide supérieure, de la concentration Ab de l'anticorps dans la couche gélifiée inférieure, et du coefficient de diffusion de l'antigène D^1. De plus l'équation d'ADAIR ([13]), relative à la diffusion des électrolytes dans des gels où la concentration du réactif externe [terminologie d'OUDIN ([2])] est maintenue constante dans l'interface entre le réactif externe et interne, a été modifiée par WALES ([14]) (*). Dans cette modification on tient compte du cas où la diffusion libre du réactif externe a lieu aussi bien dans la couche supérieure que dans la couche inférieure.

Le but du présent travail est de comparer les résultats obtenus en appliquant aux mêmes données expérimentales les trois équations proposées par ces divers auteurs.

Dans le développement des trois équations, on suppose que la réaction de l'antigène et de l'anticorps est assez peu importante pour pouvoir être négligée. De plus, les trois auteurs supposent que le tube est infiniment long. En accord avec les conditions expérimentales, une autre supposition a été faite que la diffusion de l'antigène conduit à un gradient de concentration aussi bien dans la couche d'antigène que dans celle d'anticorps.

Le traitement de BECKER et coll. reposait sur ce qu'on pouvait considérer la concentration de l'antigène dans le front de la précipitation comme identique à la concentration correspondant à l'équivalence. On a supposé enfin que la concentration correspondant à l'équivalence est la même dans le

(*) Il est impossible dans le cadre de cet article de donner une liste complète de toutes les références ayant trait aux techniques de précipitation en milieu gélifié. Cependant la référence 2 contient pratiquement des références de tous les travaux antérieurs, alors que la référence 3, bien qu'incomplète, donne une bonne introduction à la littérature ultérieure.

(*) Dans les calculs du Dr Wales, la condition limite d'ADAIR a été changée savoir $U = U_0$ pour $x = \infty$, au lieu de $U = U_0$ pour $x = 0$, toutes les autres conditions limites étant maintenues. Cela conduit à $c = U_0 + D$ au lieu de (V) $c = U_0$ pour ADAIR et à $D = \frac{U_0}{1 - \emptyset (P/2\sqrt{k})}$ au lieu de $- U_0$ (VI) $D = \frac{P}{2\sqrt{k}}$ pour ADAIR. J'exprime ma reconnaissance au Dr. WALES pour avoir dérivé l'équation 3.

gel que dans le milieu liquide où elle peut être déterminée par la précipitation quantitative. Ceci conduit à l'équation suivante :

$$2R'\,Ab = Ag_0\,(1 - \mathrm{erf}\,Z) \qquad (1)$$

où erf Z est l'intégrale d'erreur et $Z = \dfrac{k}{2\sqrt{D_1}}$, où k est la pente de la droite obtenue en prenant comme abscisse x, la distance du front de précipitation s'éloignant de l'interface antigène anticorps, et comme ordonnée la racine carrée du temps t.

Salvinien a déduit l'équation (2)

$$\frac{Ag - AbR'}{Ag + AbR'} = \mathrm{erf}\,Z \qquad (2)$$

en supposant non seulement que c'est sur le front de la précipitation que l'antigène se trouve à la concentration de l'équivalence, mais aussi que l'anticorps est présent mais ne diffuse pas, et que les concentrations d'antigène et d'anticorps sur le front même de la précipitation sont nulles.

$$AbR' = \frac{ye^{y^2}(1 - \mathrm{erf}\,y)}{Ze^{Z^2}(1 + \mathrm{erf}\,Z)} \qquad (3)$$

Cette relation, déduite par Wales [13], fait suite au raisonnement d'Adair en supposant que dans la couche de gel contenant le sérum l'antigène et l'anticorps diffusent tous les deux. Dans cette équation

$$y = \frac{k}{2\sqrt{D_2}}$$

où D_2 est le coefficient de diffusion de l'anticorps.

Ainsi, ces trois équations impliquent une reconnaissance de plus en plus grande du rôle joué par l'anticorps. Dans l'équation (1), l'anticorps est utilisé pour déterminer la concentration équivalente de l'antigène mais par ailleurs sa présence est négligée. Dans l'équation (2) la présence de l'anticorps est reconnue explicitement, mais on suppose que sa diffusion peut être négligée. Dans l'équation (3), non seulement la présence de l'anticorps est reconnue, mais on tient compte également de sa diffusion. On doit souligner cependant de nouveau que, dans aucun cas, on ne tient compte de la réaction antigène/anticorps comme facteur intervenant dans le processus de diffusion.

Méthodes expérimentales et matériel.

L'antigène employé a été la serumalbumine du bœuf (B.P.A.) Armour Lot nº J-10 706. L'antisérum était un mélange de sérums obtenus en injectant B.P.A. adsorbé sur l'alumine aux lapins par voie intraveineuse ou intramusculaire. Il contient 0,911 mg d'azote d'anticorps/ml de sérum. Le rapport antigène/anticorps à l'équivalence a varié de 0,134 juste au-dessus de l'excès d'anticorps jusqu'à 0,171 juste au-dessous de l'excès d'antigène.

La technique d'Oudin a été réalisée comme précédemment dans des tubes de 8-9 cm de long et 0,3 cm de diamètre [15]. De la gélose, à la concentration finale de 0,3 %, était présente dans chacune des deux couches, celle d'antigène et celle d'antisérum [10]. Après remplissage et bouchage avec de la pâte à modeler, les tubes étaient placés dans un bain d'eau à 25º ± 0,05. Les lectures de la distance du front de la précipitation à l'interface antigène-antisérum ont été faites avec un microscope mobile, les tubes restant dans le bain d'eau. Trois à quatre lectures ont été faites à des intervalles approximatifs de 18 à 24 heures. Si l'on porte la distance x de la zone de précipité à l'interface en fonction de la racine carrée du temps t, on obtient une droite de pente k. On a fait réagir l'antigène à dilution variables décroissant à partir de 14,81 mg d'azote par ml sur

TABLEAU I

Comparaison des coefficients de diffusion calculés au moyen des trois équations (*)
Concentration d'anticorps = 0,0137 mg. N/ml.

	Antigène mg N/ml	k 10^{-3} cm/sec$^{1/2}$	Coefficients de diffusion 10^{-7} cm²/sec. Equation # 1	Equation # 2	Equation # 3
	—	—	—	—	—
1.	14,81	3,935	6,1	6,1	6,1
2.	7,259	3,784	6,2	6,2	6,2
3.	3,557	3,522	6,1	6,1	6,0
4.	1,743	3,295	6,0	6,0	6,0
5.	0,8540	3,044	6,0	6,0	6,0
6.	0,4185	2,76	6,0	6,0	5,8
7.	0,2051	2,47	5,9	5,9	5,8
8.	0,1005	2,193	6,1	6,0	5,9
9,	0,049	1,876	6,2	6,2	5,9
10.	0,0241	1,543	7,2	6,5	6,2
11.	0,0117	1,117	8,7	6,7	6,0
12.	0,0058	0,699	39,9	7,6	6,0

(*) R' = 0,171. Sérum albumine bovine-anticorps anti-sérum albumine bovine de lapin.

l'anticorps à quatre concentrations différentes soit respectivement 13,7, 27,4, 54,8 et 228 mg d'azote/ml.

TABLEAU II

Comparaison des coefficients de diffusion calculés au moyen des trois équations (*)
Concentration d'anticorps = 0,0137 mg. N/ml.

Antigène mg N/ml	k 10^{-3} cm/sec$^{1/2}$	Coefficients de diffusion 10^{-7} cm²/sec. Equation # 1	Equation # 2	Equation # 3
—	—	—	—	—
1. 14,81	3,717	5,9	5,9	5,9
2. 7,259	3,511	6,0	6,0	5,9
3. 3,557	3,249	5,9	5,9	5,8
4. 1,743	3,065	6,0	6,0	6,0
5. 0,854	2,797	6,0	6,0	6,0
6. 0,418	2,442	5,7	5,7	6,2
7. 0,205	2,177	5,9	5,9	5,8
8. 0,100	1,845	6,0	5,9	5,8
9. 0,049	1,496	6,5	6,1	5,8
10. 0,0118	0,688	18,2	7,1	5,9

(*) R′ = 0,171. Sérum albumine bovine-anticorps anti-sérum albumine bovine de lapin.

TABLEAU III

Comparaison des coefficients de diffusion calculés au moyen des trois équations (*).
Concentration d'anticorps = 0,0548 mg. N/ml.

Antigène mg N/ml	k 10^{-3} cm/sec$^{1/2}$	Coefficients de diffusion 10^{-7}cm²/sec. Equation # 1	Equation # 2	Equation # 3
—	—	—	—	—
1. 14,81	3,442	5,8	5,8	5,7
2. 7,259	3,205	5,5	5,5	5,6
3. 3,557	2,949	5,6	5,6	5,5
4. 1,743	2,690	5,6	5,6	5,5
5. 0,894	2,405	5,6	5,5	5,4
6. 0,418	2,118	5,6	5,6	5,5
7. 0,205	1,807	6,1	5,7	5,4
8. 0,100	1,466	6,2	5,8	5,5
9. 0,049	1,092	7,9	6,1	5,3
10. 0,024	0,714	19,6	6,6	5.7

(*) R′ = 0,171. Sérum albumine bovine-anticorps anti-sérum albumine bovine de lapin.

TABLEAU IV

Comparaison des coefficients de diffusion calculés au moyen des trois équations (*).
Concentration d'anticorps = 0,228 mg. N/ml.

Antigène mg N/ml	k 10^{-3} cm/sec$^{1/2}$	Coefficients de diffusion $10^{-[}$ cm$_2$/sec. Equation # 1	Equation # 2	Equation # 3
—	—	—	—	—
1. 14.81	2,767	4,9	4,9	4,9
2. 7,259	2,542	5,0	5,0	4,9
3. 3,557	2,223	4,6	4,6	4,7
4. 1,743	1,947	4,7	4,6	4,6
5. 0,854	1,638	4,9	4,8	4,6
6. 0,418	1,302	4,9	4,5	4,7
7. 0,205	0,982	6,3	4,8	4,8
8. 0,100	0,678	12,7	6,7	5,2

(*) R′ = 0,171. Sérum albumine bovine-anticorps anti-sérum albumine bovine de lapin.

Les valeurs de k pour chacune des concentrations d'antigène et d'anticorps ont permis de calculer la valeur de D, coefficient de diffusion de l'antigène. Dans l'équation (3) on a pris $3,9 \times 10^{-7}$ cm²/s (16) pour la valeur du coefficient de diffusion de l'anticorps de lapin.

Dans les tableaux I, II, III, IV, on a porté les valeurs obtenues en calculant de cette façon les coefficients de diffusion. Dans ces tableaux on n'a pas fait de correction pour la viscosité du milieu où diffuse l'antigène.

On voit, dans le tableau I (0,014 mg AbN/ml), que, pour des concentrations d'antigène allant de 14,81 à 0,049 mg N/ml, il n'y a pas de différence entre les valeurs des coefficients de diffusion calculées d'après les trois équations. Il est également évident que, dans les limites d'erreur de la méthode, les coefficients de diffusion calculés ainsi sont indépendants de la concentration d'antigène. Au-dessous d'une concentration d'antigène de 0,049 mg N/ml, cependant, les coefficients de diffusion calculés d'après l'équation (1) et à un degré moindre mais toujours appréciable d'après l'équation (2) tendent à augmenter. Les coefficients de diffusion, calculés d'après l'équation (3), demeurent constants dans le domaine des concentrations étudiées.

Des résultats essentiellement analogues ont été obtenus avec la concentration d'anticorps de 0,027 mg N/ml (tableau II), si ce n'est que D calculé par les équations 1 et 2 tend à croître pour la concentration d'antigène de 0,04 mg N/ml et non pour 0,024. Mais, cette fois ci encore, D calculé par l'équation (3) reste constant pour les valeurs étudiées.

De l'examen du tableau III (AbN = 0,055 mg N/ml) il résulte que la constance de D, calculé d'après l'équation 1, ne se maintient que jusqu'à la concentration d'antigène de 0,418 mg N/ml, alors que les valeurs déduites de l'équation 2 sont constantes jusqu'à 0,1 mg N/ml, et il n'y a qu'une très faible présomption que pour la concentration de 0,024 mg N/ml, les valeurs de D calculées à l'aide de l'équation 3 puissent commencer à croître.

C'est seulement pour la plus forte concentration d'anticorps employée, 0,23 mg N/ml (tableau IV), qu'il apparaît sans aucun doute que les valeurs de D, calculées d'après l'équation 3, augmentent quand la concentration d'antigène diminue. Par ailleurs, les données rassemblées dans le tableau IV montrent les mêmes tendances que celles observées précédemment. Les résultats obtenus indiquent que l'équation 3, basée sur la supposition que l'antigène et l'anticorps diffusent tous deux, constitue une approximation plus proche de la réalité expérimentale que les équations négligeant cette condition.

Les résultats identiques fournis par les deux premières équations, pour des concentrations les plus élevées d'antigène, étaient à prévoir puisque

$$\frac{Ag_0 - 2\,AbR}{Ag_0}$$

est une approximation très rapprochées de

$$\frac{Ag - AbR'}{Ag + AbR'}$$

quand AbR′ est relativement petit par rapport à Ag_0. Comparativement à l'équation 3, il est également vrai que, pour des concentrations élevées d'antigène, la diffusion de celui-ci est tellement plus importante que la diffusion de l'anticorps, que la différence trouvée est minime, si l'on néglige cette dernière.

L'accroissement de la valeur de D pour des concentrations décroissantes d'antigène, obtenu avec les équations 1 et 2, est à l'opposé de ce qu'on pouvait prévoir. Pour des concentrations décroissantes d'antigène, la quantité d'antigène nécessaire pour la réaction avec l'anticorps devient proportionnellement plus importante que prévu et l'on peut s'attendre à ce que cela se traduise par une diminution des coefficients de diffusion calculés. Une explication possible de ce fait est que la valeur adoptée pour R′ est trop élevée. La valeur de R′ utilisée, 0,17, a été choisie égale au rapport antigène/anticorps obtenu pour la réaction de précipitation quantitative du côté de l'excès d'antigène; ce rapport est 0,13 du côté de l'excès d'anticorps. L'usage de cette dernière valeur donne des valeurs un peu plus faibles pour les coefficients de diffusion calculés; néanmoins, pour les plus faibles concentrations d'antigène, on note toujours une augmentation des coefficients de diffusion calculés à l'aide des deux premières équations.

L'examen du tableau V fournit une base possible d'explication de ce comportement apparemment anormal du coefficient D. Ce tableau donne les rapports d'immobilisation, c'est-à-dire les rapports

TABLEAU V

Rapport antigène-anticorps pour lequel la zone de précipité est immobile.

Concentration d'Anticorps mg/Nml	Rapport Antigène-anticorps donnant un mouvement nul de la zone	
	couche liquide d'antigène	couche d'antigène dans la gélose
0,0136	0,055	0,128
0,027	0,059	0,126
0,054	0,067	0,107

antigène/anticorps correspondant à un mouvement nul de la zone de précipité à la fois pour les expériences déjà signalées et aussi pour des expériences parallèles faites en même temps sans gélose dans la couche d'antigène. Comme on pouvait s'y attendre, les rapports d'immobilisation sont plus faibles pour les tubes sans gélose dans la couche d'antigène. L'équation (1) prévoit que le rapport d'immobilisation doit être égal à 2 R′. Sur cette base, la valeur de R′, résultant de l'équation 1, devrait être 0,06

au lieu de 0,17 réellement utilisée. D'autre part l'équation (2) prévoit que le rapport de l'antigène à l'anticorps donnant une zone immobile doit être égal à R', c'est-à-dire qu'on déduirait du rapport d'immobilisation trouvé, une valeur de R' de 0,11 à 0,13 au lieu de 0,17. En faisant les mêmes approximations avec l'équation (3) que celle déjà faites avec l'équation (1) (voir référence 10), on obtient un rapport d'immobilisation égal à $R'' \approx \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$. Ainsi, en partant du rapport d'immobilisation trouvé, l'équation (3) prévoit pour R' la valeur 0,16, très voisine de la valeur 0,17 réellement trouvée et utilisée. Cependant des investigations ultérieures montreront si cet accord est fortuit ou non.

Il semble cependant probable que la valeur de R' soit proche à celle que nous avons utilisée. Si l'on représente graphiquement K^2 en fonction de log Ag on obtient une ligne droite (voir référence 10) et la pente de cette droite donne des valeurs pour le coefficient de diffusion qui s'accordent bien avec les valeurs portées dans les tableaux I à IV. Étant donné les valeurs de D obtenues de cette façon sont indépendantes de la valeur de R', cet accord est en faveur de l'hypothèse que la valeur de R' que nous avons utilisée pour nos calculs, à l'aide des équations (1), (2) et (3) n'est pas trop éloignée de sa valeur réelle.

La valeur de D corrigée pour la viscosité de l'eau et la température de 25° est $6{,}3 - 6{,}2 \times 10^{-7}$ pour des quantités d'anticorps de 13,26 et 52 μ d'AbN. Cela concorde assez bien avec les valeurs

$$6{,}6 - 6{,}8 \times 10^{-7},$$

trouvées pour le plasma bovin par les méthodes de diffusion libre ([17]). Quand on augmente la quantité d'anticorps jusqu'à 228 mg, la valeur corrigée du coefficient de diffusion est seulement de 5,6. Cette baisse du coefficient de diffusion apparent pour la concentration la plus forte d'anticorps peut être attribuée le plus vraisemblablent à l'influence de la réaction antigène-anticorps qui, à cette concentration d'anticorps, doit être appréciable. Pour des concentrations plus faibles d'anticorps, l'équation 3 elle-même est en défaut aux très petites concentrations d'antigène; c'est une autre preuve de la nécessité de tenir compte de l'influence de la réaction antigène-anticorps dans tout traitement du processus de la diffusion.

Système ovalbumine anti-ovalbumine de lapin. Le même type d'expérience a été effectué avec l'ovalbumine et l'anticorps homologue de lapin. Les résultats ont été suffisamment analogues à ceux obtenus avec la sérumalbumine de bœuf pour qu'il ne soit pas nécessaire de donner des résultats détaillés. Les coefficients de diffusion obtenus pour les plus faibles concentrations d'anticorps, 0,046 μg N/ml et 0,092 μg N/ml, ont été trouvés cependant nettement inférieurs aux valeurs généralement acceptées :

$$6{,}4 \times 10^{-7}\ \mathrm{cm^2/s}$$

au lieu de $8{,}8 \times 10^{-7}$ (18) (à 25°). Cela a déjà été trouvé auparavant (10) et peut probablement être attribué à une interaction entre l'ovalbumine et la gélose pour les concentrations élevées d'antigène. L'ovalbumine forme à la longue un précipité quand on le mélange à la gelose à des concentrations élevées (7,2 — 1,7 mg N/ml). La diminution des coefficients de diffusion calculés qu'on observe même pour des concentrations élevées d'antigène, a probablement la même explication. Néanmoins, on retrouve toujours l'identité des résultats obtenus avec les trois équations pour les concentrations les plus élevées d'antigène (7,225 — 0,1 mg N/ml).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Oudin. — *Comptes rend. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 115.
(2) J. Oudin. — *Methods in Medical Research.*, 1952, **5**, 335-78; *Year Book Publishers, Chicago*, Illinois, USA.
(3) R. P. Wodehouse. — *Ann. Allergy*, 1956, **14**, 96.
(4) J. Oudin. — *Faraday Soc. Discussion*, 1954, 18, 351.
(5) H. M. Rubenstein, — *J. Immunology*, 1954, **73**, 322.
(6) R. P. Wodehouse. — *Int. Arch. Allergy et Appl. Immunol.*, 1954, **5**, 337.
(7) R. Augustin et B. J. Hayward. — *Internat. Arch. Allergy et Appl. Immunol.*, 1955, **6**, 154.
(8) C. L. Oakley et A. J. Fulthorpe. — *J. Path. et Bact.* 1953, **65**, 49.
(9) J. Preer et W. Telfer. — *J. Immunol.*, 1956, **77**, 45
(10) M. J. Neff et E. L. Becker. — *Federation Proc.*, 1957, **16**, 427.
(11) E. L. Becker, J. Munoz, C. Lapresle et L. J. Lebeau. — *J. Immunol.*, 1951, **67**, 501.
(12) J. Salvinien. — *J. de Chimie Physique.*, 1955, **52** (10) : 741.
(13) G. S. Adair. — *Biochem. J.*, 1920, **14**, 762.
(14) M. Wales. — *Communication personnelle de l'auteur.*
(15) J. Munoz et E. L. Becker. — *J. Immunol.*, 1950, **65**, 47.
(16) E. A. Kabat. — *J. Exp. Med.*, 1939, **69**, 103.
(17) L. J. Gosting. — *Advances in Protein Chemistry* 1956, XI, 520, *Academic Press Inc.*, New-York, N. Y.
(18) O. Lamm et A. Polson. — *Biochem J.* 1936, **30**, 528.

DISCUSSION

J. A. Spiers. — Je crois que le Dr Becker ne se rend pas justice en disant que son équation 3 ne tient pas compte de l'effet d'interaction sur le processus de diffusion. Bien que les symboles utilisés soient différents, cette équation semble

très proche de la nôtre (Spiers-Augustin), qui a été dérivée en tenant explicitement compte de cet effet.

E. L. Becker. — Je prends note avec plaisir de cette opinion d'une personne plus qualifiée que moi pour apprécier la situation du point de vue mathématique.

J. Salvinien. — Je pense qu'il faut toujours se méfier des engagements des réactifs diffusant avec le gel. Ces engagements peuvent être faibles ou fugitifs, mais ils se manifestent d'autant plus que les concentrations des réactifs sont plus faibles.

E. L. Becker — Je suis entièrement d'accord. L'ovalbumine réagit apparemment avec l'agar; pour de fortes concentrations d'ovalbumine, elle peut précipiter quand elle est mélangée à l'agar. Les coefficients de diffusion calculés sont le reflet de cet état de chose, car ils sont probablement plus faibles que les coefficients de diffusion calculés à partir des données de diffusion libre.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Vᵉ

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France .... 5 000 francs
Étranger .... 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 4 000 francs
Étranger .... 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Redaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.

Printed in France